

SÉRIE A, N° 302

N° D'ORDRE :

278

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS

PAR

M. ROTBART

Ingénieur I. C. C.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES β -OXY-ACÉTALS A
POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ ET DES ALDÉHYDES
QUI EN DÉRIVENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Sorbonne le 10^e Décembre 1933 devant
la Commission d'examen

M. E. BLAISE..... *Président.*

M. V. AUGER..... } *Examinateurs.*

M^{me} P. RAMART-LUCAS. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 302

N° D'ORDRE :

278

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ
DE PARIS

PAR

M. ROTBART

Ingénieur I. C. G.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES β -OXY-ACÉTALS A
POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ ET DES ALDÉHYDES
QUI EN DÉRIVENT.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues en Sorbonne le **Décembre 1933** devant
la Commission d'examen

M. E. BLAISE..... *Président.*

M. V. AUGER..... } *Examinateurs*

M^{me} P. RAMART-LUCAS. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
 H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER.
 A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
 A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT..... Analyse supérieure et algèbre supér
 P. JANET..... Electrotechnique générale.
 F. WALLERANT... Minéralogie.
 P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste
 M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
 EMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém
 H. ABRAHAM..... Physique.
 M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
 E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
 GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
 JEAN PERRIN..... Chimie physique.
 L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
 M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
 G. URBAIN..... Chimie générale.
 L. MARCHIS..... Aviation.
 E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et théorie des transf.
 A. COTTON..... Physique générale.
 J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
 CHARLES FABRY... Physique.
 R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
 P. PORTIER..... Physiologie comparée.
 CHARLES PEREZ... Zoologie.
Professeurs E. BLAISE..... Chimie organique.
 P.-A. DANGEARD.. Botanique.
 LÉON BERTRAND.. Géolog. structurale et géolog. appliquée.
 E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
 G. JULIA..... Calcul différentiel et calcul intégral.
 PAUL MONTEL..... Mécanique rationnelle.
 V. AUGER..... Chimie appliquée.
 P. WINTREBERT.. Anatomie et histologie comparées.
 O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
 EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.
 L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
 HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
 CH. JACOB..... Géologie.
 P. PASCAL..... Chimie minérale.
 E. ESCLANGON... Astronomie.
 H. BENARD..... Mécanique expérimentale des fluides.
 C. MAUGUIN..... Minéralogie.
 L. BLARINGHEM.. Botanique.
 A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
 A. DENJOY..... Mathématiques générales.
 A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
 H. BÉGHIN..... Mécanique physique et expérimentale.
 DE BROGLIE..... Théories physiques.

E. PÉCHARD..... Chimie (Ens. P. C. N.)
 A. GUILLET..... Physique.
 M. GUICHARD... Chimie minérale.
 A. MICHEL-LEVY Pétrographie.
 H. MOUTON..... Chimie physique.
 L. DUNOYER..... Optique appliquée.
 M. JAVILLIER... Chimie biologique.
 ROBERT-LEVY... Zoologie.
 A. DEBIERNE... Radioactivité.
 E. DARMOIS..... Physique.
 G. BRUHAT..... Physique.
 F. PICARD..... Zool. (Ev. êtres org.)
 L. JOLEAUD... Paléontologie.
 M. FRECHET... Calcul des probab.
 et phys. math.
 M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organ.

FOCH..... Méc. exp. des fluides.
 PAUTHENIER..... Physique (P. C. N.).
 VILLEY..... Méc. phys. et expér.
 LABROUSTE..... Physique du Globe.
 FREUNDLER..... Chimie (P. C. N.).
 PRENANT..... Zoologie.
 P. JOB..... Chimie générale.
 CHRETIEN..... Optique appliquée.
 G. BOHN..... Zoologie (P. C. N.).
 R. COMBES..... Sci. Natur. (P. C. N.).
 GARNIER..... Méc. Rationnelle.
 PÉRES..... Méc. des fluides.
 LAUGIER..... Physiologie génér.
 TOUSSAINT..... Technique aéronaut.
 HACKSPILL..... Chimie (P. C. N.).
 M. CURIE..... Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK



A LA MÉMOIRE DE MA TRES CHERE MERE

A MON PÈRE

A MON ONCLE

A LA MÉMOIRE

DE MONSIEUR LE GÉNÉRAL C. COANDA
Ancien Président du Conseil des Ministres de Roumanie.

*Hommage de profonde reconnaissance
pour celui qui fut en toutes
circonstances mon cher protecteur.*

A MONSIEUR JACQUES SINGER

Administrateur délégué de la « NOVA », Société pour le commerce
de Pétrole à Bucarest.

*Qu'il accepte ici ma reconnaissance
émue et ma plus vive affection.*

A MON MAITRE

MONSIEUR LE CHANOINE LÉON PALFRAY

Professeur de Chimie Organique à l'Institut Catholique de Paris.

*En témoignage de respectueuse reconnaissance
pour la bienveillance de son accueil et
ses précieux conseils qui m'ont
permis de mener à bien ce travail.*

A MONSIEUR GERMAIN LANG-VERTE
Industriel à Sotteville-les-Rouen (S. I.).

Hommage de vive gratitude.

A MONSIEUR SÉBASTIEN SABETAY
Chef de service au Laboratoire de Recherches des
Établissements « Houbigant » S. A.

Avec mes remerciements.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES β-OXY-ACÉTALS A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ ET DES ALDÉHYDES QUI EN DÉRIVENT

Par M. ROTBART

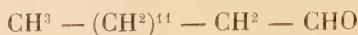
L'importance du chapitre concernant les aldéhydes n'a cessé de s'accroître, soit à cause du seul intérêt théorique que présente l'élaboration des nouvelles méthodes de synthèse ou l'amélioration de méthodes déjà connues, soit à cause de l'importance pratique qu'a, pour le parfumeur, cette classe de corps aux odeurs puissantes et variées.

L'introduction, dans la molécule aldéhydique, de fonctions supplémentaires capables d'influencer, soit les propriétés chimiques, soit les propriétés olfactives est une manière d'élargir, d'une façon illimitée, le domaine d'étude de cette fonction aussi bien pour le praticien de la parfumerie que pour le pur organicien.

En particulier, l'introduction d'une fonction éther oxyde dans le radical aldéhydique s'est révélée capable de modifier, dans une notable mesure, de relever pourrait-on dire, les propriétés odorantes de la molécule. Pour n'en rappeler qu'un exemple, rapprochons à ce titre deux aldéhydes en C¹⁴, l'un sans fonction éther-oxyde : le tétradécanal ou aldéhyde myristique (¹), l'autre avec une fonction éther-oxyde

(¹) J. V. BRAUN et E. ANTON, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 62 (1929), 1489.

en β : le dodécyl-oxy-éthanal ou aldéhyde laurinyloxy-acétique ⁽¹⁾, soit :



ou d'une façon générale :



Le premier a une odeur très faible, le second une odeur grasse très tenace.

Avant d'aller plus loin, nous devons d'abord remarquer que dans la variété infinie d'oxy-aldéhydes possibles la classe de beaucoup la plus abordable et, en fait, la seule réalisée, ou presque, est celle des β -oxy-aldéhydes :



qui peut être envisagée comme un éther-oxyde de l'éthanolal ou aldéhyde glycolique. On envisage immédiatement la réaction de synthèse, qui sera l'action de l'aldéhyde β -halogéné sur l'alcoolate RONa , la fonction aldéhyde étant évidemment au préalable, bloquée sous forme d'acétal. Ce qui veut dire que l'étude du β -oxy-aldéhyde ne pourra pas être séparée de celle du β -oxy-acétal correspondant.

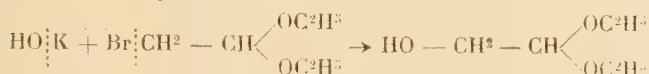
Or, les β -oxy-aldéhydes n'avaient fait l'objet jusqu'à ces dernières années, que d'études fragmentaires. On n'avait décrit, et en petit nombre, que des β -oxy-aldéhydes où R était, soit un reste alcoyle à faible poids moléculaire — C^2H^5 généralement — soit un reste phényle (en vue de la synthèse des coumarones).

Le plus ancien travail qui s'y rapporte paraît être celui de Pinner (1872 ⁽²⁾) qui se proposait d'obtenir les aldéhydes de l'acide glycolique. Partant du bromacétal, il chauffait ce corps

⁽¹⁾ S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 1161.

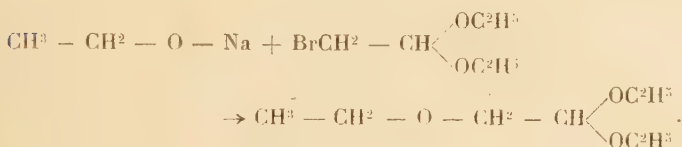
⁽²⁾ A. PINNER, *Ber.*, 5 (1872), 150.

pendant 12 heures, en tube scellé, à 160°-180°, avec de la potasse alcoolique :



ce qui lui fournissait évidemment le plus simple des β -oxy-acétaux.

De même, l'alcoolate de sodium lui donnait le β -éthoxy-acétal :



Mais il ne réussit pas à mettre en liberté l'aldéhyde correspondant.

Freundler et Ledru ⁽¹⁾ ont décrit, avec détails, une technique de préparation du bromacétal qui consiste à faire agir le brome sur le paraldéhyde sec maintenu à — 5° et agité mécaniquement, puis à condenser l'alcool absolu avec le bromo-éthanal. Si on traite le bromacétal, dûment isolé, par du magnésium en poudre, à 110°-115°, il se déclanche une réaction brutale qui donne, en particulier, naissance à de l'oxyde de vinyle et d'éthyle et à de l'éthylate de magnésium puis, à température plus élevée, cet éthylate réagit sur le peu de bromacétal qui a échappé à la décomposition et donne finalement le β -éthoxy-acétal, mais sans doute avec des rendements médiocres.

Leuchs et Geiger ⁽²⁾ ont utilisé l'action du chloracétal sur l'alcoolate de sodium, à 160°, à l'autoclave. Le rendement était de 66 o/o, mais le β -éthoxy-acétal était encore souillé d'un peu de chloracétal non éliminé.

⁽¹⁾ P. FREUNDLER et LEDRU, *C. R.*, **140** (1905), 795 ; *Bull. Soc. Chim.*, [4], **1** (1907), 71.

⁽²⁾ H. LEUCHS et W. GEIGER, *Ber.*, **39** (1906), 2645.

Späth ⁽¹⁾ devait serrer de plus près les conditions de l'action de l'halogéno-acétal sur l'alcoolate sodé pour l'obtention du β -éthoxy-acétal. Il montra, en effet, que le bromacétal devait être utilisé de préférence au chloracétal, parce qu'il commence à réagir à 100° au lieu de 150° ⁽²⁾ et qu'il était inutile de dépasser la température de 160° (au lieu de 180° d'après Pinner). Enfin, d'après les chiffres qu'il donne, il obtient un rendement de 70 o/o en produit brut. Le reste de son travail est étranger à notre sujet.

Autenrieth ⁽³⁾ s'était déjà orienté vers une autre voie en employant le phénol au lieu d'un alcool. Il traita, par le chloracétal, le phénate sodé, en milieu alcoolique, isola l'acétal, puis l'aldéhyde et la coumarone. Il mit en lumière le fait que cet aldéhyde β -phénoxyté était stable sous forme d'hydrate et que, néanmoins, par distillation, on obtenait l'aldéhyde à l'état anhydre.

Pomeranz ⁽⁴⁾ employa aussi le phénate de sodium au lieu de l'éthylate. Il voulut hydrolyser l'acétal par SO^+H^2 dilué, mais opérant à 200°, il réalisa le produit de condensation : la coumarone ou benzofurane.

Il retrouva les résultats de Autenrieth et caractérisa en outre l'aldéhyde par son oxime et son hydrazone.

Hesse ⁽⁵⁾ obtint de même les β -oxy-acétals correspondant au β -naphtol, au *p*-crésol, au *m*-crésol. Il chercha du reste à remplacer le chloracétal par l'iodacétal. Son objectif principal était la synthèse des coumarones se rattachant à ces divers restes arylés.

Ce fut aussi la préoccupation de Stœrmer ⁽⁶⁾ qui prépara de nouveau les acétals, les aldéhydes et les coumarones

⁽¹⁾ E. SPÄTH, *Monats.*, 36 (1915), 4.

⁽²⁾ Voir A. LIEBEN, *Ann. Chem. Pharm.*, 146 (1868).

⁽³⁾ N. AUTENRIETH, *Ber.*, 24 (1891), 162.

⁽⁴⁾ C. POMERANZ, *Monats.*, 15 (1894), 739.

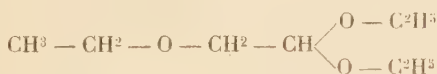
⁽⁵⁾ J. HESSE, *Ber.*, 30, (1897), 1438.

⁽⁶⁾ R. STÖRMER, *Ber.*, 30, (1897), 1700 ; *Ibid.*, 1710, *Ann. Chem.*, 312 (1900), 276.

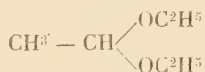
dérivés du β -naphtol, des para et méta crésols, des ortho, méta et para xylénols et du pseudo-cuménol (triméthyl-2-4-5-phénol). Pour passer de l'oxy-aldéhyde à la coumarone, il emploie, comme agent de condensation, soit l'anhydride acétique, soit le chlorure de zinc en milieu acide acétique.

Un curieux essai d'hydrolyse fut réalisé par Klüger ⁽¹⁾ sur l'éthoxyacétal. Il fait agir l'eau seule, en solution acétonique. Il chauffe en tube scellé. A 60° il ne se fait rien ; à 90°-95° l'hydrolyse est presque complète, en deux jours.

Avant de passer aux publications qui vont suivre, citons ici un mémoire tout récent, paru au moment où le nôtre était presque achevé, Palomaa et Aalto ⁽²⁾ ont spécialement étudié la vitesse d'hydrolyse des acétals, et, en particulier, pour le cas qui nous occupe, comparé les vitesses d'hydrolyse acide (ClH aqueux à 25° et 35°) des acétals :



et



Ils ont trouvé pour le second une vitesse 700 fois plus grande que pour le premier. La conclusion c'est que la présence de l'oxygène éther-oxyde en β diminue énormément l'action de l'agent hydrolysant.

Nous verrons par la suite que la plus ou moins grande facilité de l'hydrolyse acide ne dépend pas seulement de la présence de cet oxygène en β , mais aussi et beaucoup de la nature du substituant fixé sur cet atome d'oxygène, à tel point que la concentration en SO^4H^2 peut varier, toutes choses égales d'ailleurs, de 1 à 30 o/o et davantage et que, même à 1 o/o on peut, dans certains cas, couper la fonction éther-oxyde avant la fonction acétal elle-même.

⁽¹⁾ KLÜGER, *Monats.*, 26, (1905), 888.

⁽²⁾ M. H. PALOMAA et V. AALTO, *Ber.*, 66, (1933), 468.

La question des β -oxyacétals et β -oxyaldéhydes devait trouver un regain d'actualité dans les travaux récents de Sabetay ⁽¹⁾, puis de Sabetay et Mira. A partir du chloracétal (et aussi du bromacétal) et d'alcools sodés convenablement choisis, ils ont réalisé une série d'acétals et d'aldéhydes β -oxy-alcoylés, ces derniers étant surtout caractérisés par une odeur puissante et tenace qui les rend utilisables dans l'industrie des parfums. Ils se sont attachés à utiliser des alcools aliphatiques ou arylaliphatiques dont l'odeur propre est déjà intéressante : octanol, géraniol, rhodinol, linalol, citronnellol, alcools benzylique, phényléthylique primaire, phénylpropylique, cinnamique ; puis divers composés phénoliques : ar-tétrahydronaphtol, *p*-méthoxy-phénol, eugénol, gaïacol, *p*-pseudobutylphénol. Pour favoriser la condensation de l'halogéno-acétal avec le dérivé sodé, ils ont préconisé l'emploi du cuivre porphyrisé. Enfin, ils ont noté que, pour l'hydrolyse de l'acétal, il fallait faire varier la concentration de SO^4H^2 suivant la nature du reste alcoylé et opérer en milieu acétique pour aider à la solubilisation de l'acétal dans la solution aqueuse de l'acide.

En vue de généraliser la méthode de préparation des β -oxyacétals et d'améliorer les rendements, nous nous sommes proposé, dans le présent travail :

1° d'étudier les meilleures conditions de préparation, d'isolement et d'hydrolyse des β -oxy-acétals, afin d'obtenir ces acétals et les aldéhydes correspondants en quantité suffisante pour les avoir purs ⁽²⁾ et déterminer leurs constan-

(1) S. SABETAY, Sur quelques aldéhydes à fonction éther-oxyde, *Bull. Soc. Chim.* [4] 45, (1929), 1161 ; S. SABETAY et D. N. MIRA, *C. R.*, 194, (1932), 617 ; HOUBIGANT et S. SABETAY, Brevet français 37584 et appendice 673379.

(2) Il s'agit de la pureté chimique. La pureté optique (spectre d'absorption) qui dépend de celle de la matière première a été si difficile à obtenir que nous avons dû ajourner cette partie de la tâche que nous nous étions primitivement assignée.

tes avec une plus grande précision, ce qui nous a permis de décrire un assez grand nombre de corps nouveaux de cette classe et de compléter les données déjà existantes pour plusieurs autres ;

2° de grouper par familles les alcools employés afin de pouvoir mettre en évidence l'influence du reste alcoyle, soit sur la facilité d'hydrolyse de l'acétal, soit sur l'odeur et les autres propriétés. Pour cela, nous avons utilisé les alcools aliphatiques saturés à poids moléculaire élevé, nous bornant à ceux que l'industrie fournit assez facilement c'est-à-dire en C^8 , C^{10} , C^{12} , C^{14} , C^{16} . Puis nous avons mis en œuvre quelques alcools arylaliphatiques : benzylique, anisique, phényl-éthylque, hydratropique, et aussi le phénol qu'il était intéressant de comparer avec l'alcool benzylique. Enfin nous avons pris comme point de départ des alcools hydroaromatiques : cyclohexanol, méthyl-cyclohexanols où le noyau saturé doit apporter une influence très différente de celle du noyau benzénique, soit au point de vue de l'odeur, soit au point de vue de l'aptitude à l'hydrolyse ;

3° de contrôler l'influence du degré de la fonction alcoolique (qui peut se rattacher à l'empêchement stérique). Nous avons, dans cette vue, employé l'octanol-2, pour le comparer à l'octanol-1, puis l'alcool phényl-éthylque secondaire (α -phényl-éthanol), pour le comparer soit à l'alcool benzylique, soit à l'alcool phényl-éthylque primaire, et enfin un alcool tertiaire, le phényl-2-propanol-2 (phényldiméthylcarbinol) ;

4° d'apporter une contribution à l'étude du problème, si complexe et encore si obscur, de la « constitution et odeur » en examinant l'influence que peuvent exercer au point de vue olfactif l'atome d'oxygène en β , et le reste alcoyle (ou aryle) fixé sur cet atome d'oxygène, tant dans les acétals que dans les aldéhydes.

5° Enfin, on pouvait se demander si les restes alcoyles acétaliques (fixés sur le carbone adéhydrique) ne pourraient pas exercer aussi une influence, liée à leur poids moléculaire,

soit sur la facilité d'acétalisation du bromo-éthanal, soit sur l'odeur du produit de condensation, soit surtout sur l'aptitude à l'hydrolyse de l'acétal. Dans cette vue, nous avons préparé les bromacétals méthylque et propylque pour les condenser avec l'octanol dont nous avons déjà étudié l'acétal éthylique.

Telle sera la matière de ce travail.

Une note sur les acétals cyclohexoxylés et les aldéhydes correspondants a été publiée aux *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, en collaboration avec MM. Palfray et Sabetay ⁽¹⁾. Deux autres notes relatives aux acétals et aldéhydes des groupes aliphatique et arylaliphatique ont été publiées par nous dans le même recueil ⁽²⁾.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici notre respectueux souvenir à M. Albert Gascard, Professeur honoraire à l'Ecole Supérieure des Sciences de Rouen, ainsi qu'à M. R. Quélet, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Caen, qui nous initièrent à la chimie et nous la firent comprendre et aimer.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici toute notre reconnaissance à M. le Chanoine Léon Palfray, qui qui nous a libéralement accueilli dans son laboratoire de Chimie Organique à l'Institut catholique de Paris, nous a prodigué ses conseils et a mis à notre disposition de puissants moyens de travail, qui nous ont permis de mener à bien ces recherches.

Nous tenons à remercier M. S. Sabetay qui donna la première idée de ce travail.

Que M. le Professeur E. E. Blaise, veuille bien agréer nos respectueux remerciements, pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter la présidence de cette thèse.

⁽¹⁾ L. PALFRAY, S. SABETAY et M. ROTBART, *C. R.*, **196** (1933), 1508.

⁽²⁾ M. ROTBART, *C. R.*, **196** (1933), 2013; *Ibid.*, **197**, 1225.

CHAPITRE PREMIER

TECHNIQUE GÉNÉRALE

Pour chacun des corps étudiés, la méthode consiste, dans tous les cas, à soder l'alcool et à faire agir sur l'alcool sodé un halogéno-acétal. Pour passer ensuite à l'aldéhyde, il faut hydrolyser l'acétal en milieu acide convenable.

Or, l'expérience nous a montré que les conditions de « sodation » doivent varier suivant la nature des alcools : saturés ou aromatiques, primaires ou de degré supérieur.

En outre, comme nous l'avons déjà noté en passant, l'aptitude des acétals à l'hydrolyse est loin d'être uniforme, et dépend des restes alcoylés fixés sur l'hydrogène aldéhydique et surtout du reste alcoyle (aliphatique, arylaliphatique, phénylique, cyclohexylique) fixé sous forme d'éther-oxyde en ζ .

Aussi nous a-t-il paru pratique d'exposer dans un chapitre spécial les particularités de la technique telles que nous avons dû les appliquer à chaque cas particulier.

ART. I. — PRÉPARATION DES DÉRIVÉS SODÉS.

§ I. — Alcools aliphatiques.

Nous avons utilisé les alcools saturés primaires suivants : octanol, décanol, dodécanol, tétradécanol, hexadécanol. Le procédé le plus simple, pour obtenir le dérivé sodé correspondant, a consisté à utiliser le sodium en poudre, suivant la

technique bien connue de Brühl. Pour cela nous avons mis dans une fiole en Pyrex, à parois épaisses, un atome de sodium et du toluène. La fiole est munie d'un agitateur à soupape de mercure ou d'huile lourde, ainsi que d'un réfrigérant à reflux et d'un entonnoir à brome. Par chauffage au bain d'huile, on porte le toluène à l'ébullition, puis quand le sodium est fondu, on lance l'agitateur à grande vitesse et retire le bain d'huile. Dans ces conditions, le sodium se trouve pulvérisé très finement, et lorsque la température du toluène est redescendue au-dessous de 100° , on arrête l'agitation, le sodium, devenu solide, ne se ressoude plus ; on laisse revenir à la température ordinaire. A ce moment, on introduit lentement, par l'entonnoir à robinet, 1 molécule d'alcool. L'attaque commence aussitôt et l'alcoolate se dissémine dans le toluène en flocons blancs très divisés. Au bout de quelques heures, le sodium est complètement dissous. La fiole est alors munie d'un tube abducteur et d'une rentrée d'air pas trop fine, et, sous pression réduite, on chasse le toluène par distillation.

Le dérivé sodé est prêt pour la condensation ultérieure. Il va sans dire — et ce sera vrai pour tous les cas suivants — qu'il faut le maintenir à l'abri de l'humidité qui l'hydrolyserait facilement.

§ 2. — Alcools cyclaniques.

Une méthode de sodation, jadis ébauchée par de Forcrand ⁽¹⁾ a été depuis étendue pour la première fois par S. Sabetay ⁽²⁾ à beaucoup d'alcools à poids moléculaire élevé, primaires, secondaires ou tertiaires utilisés en parfumerie. C'est la méthode dite de *déplacement*, qui consiste à faire directement l'alcoolate de sodium d'un alcool léger et à

⁽¹⁾ DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.* [6], 22 (1890), 433

⁽²⁾ S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 1161 ; S. SABETAY et J. BLEGER, *Bull. Soc. Chim.*, 47 (1930), 214.

déplacer celui-ci par un alcool lourd, à température suffisamment élevée et à pression aussi faible que possible.

Pour appliquer cette méthode aux alcools cyclaniques, nous avons ainsi sodé le pentanol-3 (diéthylcarbinol) par dissolution d'un atome de sodium dans cet alcool en grand excès (10 molécules). Puis nous avons introduit 1 molécule de cyclohexanol et chauffé le mélange sous pression très faible. Dans ces conditions, dès que l'excès de pentanol-3 est chassé, le cyclohexanol déplace, au fur et à mesure, l'alcool combiné au sodium. Cet alcool est évacué par distillation. C'est l'inverse de ce qui se passe dans l'alcoolyse, où un alcool léger déplace un alcool lourd par un processus d'éthérification.

L'inconvénient qui nous est apparu, c'est que l'alcoolate résultant se présente en masse compacte, difficile à diviser et peu attaquant ultérieurement.

Aussi en sommes-nous revenu à la méthode de dissolution du Na en poudre, au sein du toluène, par le cyclanol ajouté peu à peu. Dans ces conditions, en effet, le cyclohexanolate se fait très bien, il est très poreux et, partant, très facile à attaquer.

§ 3. — Alcools arylaliphatiques.

Ici la technique de Brühl n'est plus applicable. Nous en avons eu la preuve lors de notre premier essai de préparation du benzylate de sodium par cette voie. A vrai dire, le dérivé sodé s'est très bien fait, mais, lorsque toutes opérations effectuées, nous avons voulu caractériser l'oxyaldéhyde $C^6H_5 - CH^2 - O - CH^2 - CHO$ à l'état de semi-carbazone, nous avons constaté que, malgré des cristallisations répétées, notre semi-carbazone n'avait un point de fusion ni assez brusque, ni assez élevé. Elle n'était pas pure et nous en avons eu la démonstration lorsque nous l'avons ensuite préparée par la voie que nous indiquerons tout à l'heure.

La cause en est dans une hydrogénation plus ou moins avancée du noyau benzénique, sous l'influence de l'hydrogène mis en liberté au cours de la dissolution du sodium, même au-dessous de 80°. Nous aurions pu le soupçonner *a priori* d'après ce que l'on sait de la réduction des éthers benzoïques par la méthode de Bouveault et Blanc. Il convient de dire, pour notre excuse, que dans ce dernier cas on chauffe aussi haut que possible, tandis que nous nous sommes efforcé d'aller assez lentement pour rester toujours au-dessous de la température de fusion du sodium ⁽¹⁾. Au reste, il va de soi qu'il est impossible de séparer, par distillation fractionnée, les portions plus ou moins hydrogénées.

En conséquence, nous avons utilisé, suivant les cas, deux autres méthodes.

La première, c'est celle du *déplacement*, telle que nous avons exposée à propos des alcools cyclaniques. Elle est très générale et peut être appliquée à tous les cas.

Cependant l'obligation où l'on se trouve de faire d'abord l'alcoolate léger, puis le déplacement de l'alcool léger par l'alcool lourd, nous en a fait préférer une autre très commode dans le cas des alcools du type benzylique, dans lesquels la potasse est très soluble à la température d'ébullition, ce qui évite l'emploi d'un grand excès d'alcool. En outre, on forme ainsi l'alcoolate *potassé*, plus réactif que le sodé. Par distillation sous un vide poussé, on élimine l'eau formée et l'alcool en excès. S'il y a lieu, on ajoute un corps auxiliaire apte à former un azéotrope ⁽²⁾.

En revanche, il y a des cas où cette dernière technique est contre-indiquée, à savoir pour les alcools du type phényl-

⁽¹⁾ Cette remarque nous est revenue à l'esprit lorsque nous avons lu récemment une note de P. DORIER (*C. R.*, 196 (1933), 1326) qui prépare, par la méthode de Brühl, les dérivés sodés arylaliphatiques. Nous craignons qu'il n'ait pu éviter une hydrogénation du noyau.

⁽²⁾ Pour la bibliographie voir S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.* [45] (1929), 1163.

éthylque primaire, à cause de la déshydratation qui se produit alors si facilement et aboutit au styrolène correspondant; ou encore lorsqu'une coupure serait possible, comme avec le géraniol d'où dérive, dans ce cas, le méthylhepténol (4).

Comme on le verra par la suite, nous avons dû préparer aussi l'acétal β -phénoxyté. Il va de soi qu'ici encore la méthode de dissolution directe du sodium dans le phénol est contre-indiquée. Il faut donc opérer par dissolution du phénol dans la soude ou la potasse, puis chasser l'eau et le phénol en excès. Néanmoins on peut alors simplifier la technique. En effet, si on chauffe le sodium dans le phénol en léger excès, on voit bientôt la combinaison s'amorcer, se propager rapidement dans toute la masse avec un fort dégagement de chaleur et le phénate est immédiatement prêt sous forme d'une belle poudre blanche (2). La seule précaution indispensable est l'emploi d'un bon réfrigérant pour éviter une perte de phénol subitement vaporisé. Dans ce cas, il n'y a pas d'hydrogénation du noyau, ainsi que nous l'avons vérifié en prélevant une certaine quantité de phénate que l'on dissout dans l'eau et décompose par ClH étendu. Le phénol récupéré a exactement conservé son point de fusion initial. Par fusion mélangée, il n'y a aucune dépression.

ART. II. — CONDENSATION DU BROMACÉTAL ET DE L'ALCOOL SODÉ

Le dérivé sodé de l'alcool étant préparé dans la bouteille à parois épaisses dont nous avons parlé ci-dessus, on introduit une petite quantité de cuivre porphyrisé (bronze de cuivre) et on ajoute 1 molécule (plus un léger excès) d'halogéno-

(1) Voir TIEMANN, *Ber.*, 31 (1898), 2991, et BARBIER, *C. R.*, 126 (1898), 1423 et 128 (1899), 110.

(2) Cf. L. PALFRAY, *Ann. Chim.* [9], 20, 193, 313.

acétal. On porte de nouveau au bain d'huile la bouteille, munie d'un réfrigérant à reflux, et la réaction se déclanche. Elle devient vive dès que la température de la masse atteint 135°.

Dans nos premiers essais nous avons utilisé le chloracétal $\text{ClCH}_2 - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5)_2$, mais, par la suite, nous avons employé exclusivement le bromacétal ⁽¹⁾, que nous avons reconnu plus avantageux, parce que la condensation va notablement plus loin (environ 10 0/0 en plus).

Remarquons en passant qu'il est assez curieux de voir la température de condensation se fixer à 135°-140°, alors que l'octanol bout à 199° et que le bromacétal distille à 82° sous 30 mm. A cette température de 135°, les vapeurs se condensent déjà dans le réfrigérant et si l'on pousse la température du bain, le reflux est plus abondant, mais le thermomètre plongeant dans la masse reste à 135°-140°.

Mais, même après 6 heures de chauffe, la condensation est incomplète dans ces conditions et le rendement en acétal est de l'ordre de 18 à 20 0/0 ⁽²⁾.

Nous avons trouvé un moyen très commode pour l'augmenter de plus du double. Pour cela, dès que la réaction a été amorcée par chauffage au bain d'huile, nous enlevons la bouteille en verre épais. On la ferme alors au moyen d'un bon bouchon de liège (le caoutchouc ne convient pas en présence de dérivé halogéné et à température élevée) qu'on ligature solidement au moyen d'un fil de fer. On la met alors à l'autoclave en présence d'une certaine quantité d'eau pour équilibrer la pression intérieure. Puis on chauffe pendant trois heures à 170°-180°. Des essais comparatifs nous ont montré qu'il ne fallait pas dépasser 190°, sous peine de produire un certain degré de caramélisation qui abaisse les rendements.

⁽¹⁾ Une partie importante du bromacétal utilisé a été mise à notre disposition par les Etablissements de Laire. Nous tenons à leur en exprimer ici toute notre gratitude.

⁽²⁾ Communication inédite de S. Sabetay.

Après cela, le produit de la réaction est traité par l'eau pour dissoudre le bromure de sodium formé, filtré à la trompe pour arrêter le cuivre et épuisé à l'éther. On lave à l'eau, à l'acide chlorhydrique étendu (¹), sèche sur SO^1Na^2 et chasse l'éther. On distille alors sous pression réduite. Le bromacétal n'ayant pas réagi passe le premier, puis l'alcool, puis l'oxy-acétal. Une rectification permet d'isoler ce dernier à l'état pur.

ART. III. — HYDROLYSE DU β -OXYACÉTAL

Les acétals sont de véritables éthers-oxydes, mais la présence de deux restes alcoxylés sur le même carbone leur confère une mobilité spéciale analogue à celles des deux oxhydryles dans les hydrates d'aldéhydes, qui fait que ces derniers ne sont stables que si la molécule porte en α un substituant suffisamment électro-négatif (comparer le chloral et l'aldéhyde éthylique). Cependant, la facilité d'hydrolyse des acétals peut subir de fortes variations, suivant la nature de la chaîne fixée sur le carbone aldéhydique. En particulier, les acétals β -alcoxylés se comportent à cet égard d'une façon toute spéciale. C'est ainsi que Pomeranz a effectué celle des aryl- β -oxyacétals avec SO^1H^2 dilué (²) et que Palomaa et Aalto ont utilisé ClH aqueux à des températures de 25° et 35° (³). S. Sabetay note que la concentration de SO^1H^2 doit varier de 2,5 à 30 o/o suivant la nature de l'alcoyle fixé en β (⁴).

Palomaa et Aalto, comme nous l'avons dit, viennent de

(¹) Les acétals ordinaires pourraient être hydrolysables dans ces conditions. La présence de l'oxygène en β confère à nos composés une solidité beaucoup plus grande.

(²) C. POMERANZ, *Monats.*, **15** (1894), 739.

(³) M. H. PALOMAA et V. AALTO, *Ber.*, **66** (1933), 468.

(⁴) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, [4], **45** (1929), 1161; V. aussi S. SABETAY et D. N. MIRA, *C. R.*, **194** (1932) 617.

montrer que l'hydrolyse de l'acétal simple : $\text{CH}^3 - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$ est beaucoup plus rapide (700 fois) que celle de l'acétal β -éthoxylé : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}^5)^2$. Mais ils n'ont pas cherché qu'elle pourrait être l'influence d'un autre reste que $\text{CH}^3 - \text{CH}^2$ en β . Or, l'influence de ce reste est considérable aussi. D'une part, la solidité des éthoxyles aldéhydiques en est considérablement modifiée et, comme on le verra par la suite, nous avons vérifié et précisé sur ce point les observations de S. Sabetay, mais en outre les propriétés de l'éther-oxyde fixé en β en dépendent aussi dans une large mesure. Ainsi, toutes conditions égales d'ailleurs, il faut employer SO^4H^2 à 30 o/o pour hydrolyser l'acétal correspondant à l'hexadécanol (alcool palmitique) et le rendement en aldéhyde est sensiblement quantitatif, tandis qu'avec l'alcool benzylique il faut descendre à un acide à 1 o/o. Il en est de même avec les cyclohexanols. Avec l'alcool anisique, SO^4H^2 à 5 o/o hydrolyse partiellement l'acétal (Rendement : 14 o/o) et le reste se résinifie ; si on descend à 1 o/o, on récupère la moitié de l'acétal, mais à la place du β -anisyl-oxy-acétaldéhyde on trouve de l'alcool anisique, qu'il a été facile d'identifier. Ainsi, dans ce cas, il y a eu *hydrolyse de l'éther-oxyde en β avec un acide à 1 o/o*, alors que l'acétal ne s'hydrolyse pas à cette dilution. Enfin dans le cas du phényl-1-éthanol-1 (phényl-éthyl-carbinol) même avec de l'acide à 0,5 o/o, on n'a décelé aucune trace d'aldéhyde. On a simplement isolé l'alcool de départ que l'on a dûment caractérisé. Ainsi, avec certains alcools, SO^4H^2 à 30 o/o hydrolyse complètement la fonction acétalique sans toucher à l'éther-oxyde en β , avec d'autres l'hydrolyse se fait bien avec un acide à 1 o/o, avec d'autres enfin, un acide à 0,5 o/o coupe l'éther-oxyde sans même toucher à la fonction acétalique. On pourrait objecter que, dans ce dernier cas, les résines qui accompagnent l'alcool mis en liberté représentent peut-être l'aldéhyde éventuel, mais peut-on raisonnablement attendre une résinification aussi complète de la part d'un acide aussi faible ?

Quoi qu'il en soit, l'hydrolyse de l'acétal s'effectue de la façon suivante, où, pour fixer les idées, nous prendrons l'exemple de l'octyloxyacétal. On verse 18 g. d'acétal dans un mélange de 100 cm³ de SO⁴H² à 25 o/o et 20 cm³ d'acide acétique qui sert de solvant commun, au moins partiel, et on fait passer un courant de CO² qui émulsionne le mélange et chasse l'air qui pourrait oxyder l'aldéhyde au fur et à mesure de sa mise en liberté. On chauffe à l'ébullition pendant un temps qui sera ici de 15 minutes et qui, avec d'autres alcools, pourra être porté jusqu'à 1 heure et même davantage. Bientôt on voit une couche huileuse légèrement colorée se former à la surface, et quand le liquide trouble est devenu clair l'opération est terminée.

On laisse alors refroidir, étend d'eau et épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, puis au bicarbonate de sodium jusqu'à neutralisation complète de l'acide et enfin séchée sur SO⁴Na² sec. L'éther chassé, on fractionne. L'aldéhyde, passant une vingtaine de degrés plus bas que l'oxyacétal, est d'abord isolé. Si l'acétal n'a pas été hydrolysé, ou du moins pas complètement, on le récupère ensuite, au moins dans le cas des alcools aliphatiques ou cyclaniques, car dans le cas des acétals arylaliphatiques il y a souvent résinification.

Quelques-uns de nos aldéhydes sont solides et alors ils sont convenablement stables, mais la plupart sont liquides à la température ordinaire et, dans ce cas, facilement altérables. Nous avons dû les conserver en solution alcoolique à 1/10^e. Nous les avons caractérisés par leurs semicarbazones, d'où on peut, du reste, les régénérer par hydrolyse. Un moyen très commode de faire la semicarbazone consiste à utiliser une liqueur, préparée d'avance, de 10 g. de chlorhydrate de semicarbazide, 10 g. CH³ — COOK, 50 cm³ d'alcool à 95° et 50 cm³ d'eau. Pour 1 molécule d'aldéhyde on met en œuvre 2 molécules de semicarbazide.

Le dosage des semicarbazones a été fait d'après une

méthode exposée par Veibel ⁽¹⁾ il y a quelques années. Elle est simple et rapide et libère 1 molécule de NH^3 pour 1 molécule de semicarbazone. On traite, à l'ébullition, la semicarbazone par SO^4H^2 qui l'hydrolyse; le semicarbazide oxydé par IO^3K se résout en NH^3 , $\text{NH}^2 - \text{NH}^2$ et CO^2 . NH^3 libéré de son sulfate par NaOH distille et est recueilli dans $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N}/10$ et on titre en retour.

Cette technique s'est montrée très utilisable dans le cas des β .oxy-aldéhydes à radical cyclanique ou arylaliphatique.

Au contraire, dans le cas des oxyaldéhydes à radical aliphatique, nous avons dû la modifier. Ces aldéhydes, en effet, sont peu solubles dans le mélange de Veibel, d'où résinification et déficit dans le dosage. Il a fallu opérer de la façon suivante : on dissout d'abord à chaud la semicarbazone dans l'alcool méthylique pur, puis à cette solution chaude on ajoute, à chaud également, la quantité convenable du mélange de Veibel. Cette modification nous a fourni des résultats tout à fait satisfaisants.

Quand on veut régénérer l'aldéhyde de sa semicarbazone il faut éviter d'hydrolyser la fonction éther-oxyde en β . La méthode qui nous a le mieux réussi a été l'hydrolyse par entraînement à la vapeur en présence de SO^4H^2 à 2 à 5 o/o. Le liquide entraîné est épuisé à l'éther, la solution éthérée est lavée à l'eau, au bicarbonate de sodium et séchée sur SO^4Na^2 . L'éther chassé, on distille l'aldéhyde qui est ainsi isolé à l'état de pureté.

La présence d'une fonction éther-oxyde en β ne modifie en rien les réactions caractéristiques de nos aldéhydes qui réduisent la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent, donnent, avec la plus grande facilité, la combinaison bisulfite, etc. La semicarbazone se forme en général très facilement, mais quand elle est trop soluble il faut soit concentrer, soit étendre d'eau.

(1) Voir S. VEIBEL. *Bull. Soc., Chim.* **41**, (1927), 1410.

En ce qui concerne les semicarbazones elles-mêmes, nous avons trouvé que pour celles des β oxy-aldéhydes dérivant des alcools cyclaniques ou aliphatiques le meilleur solvant était l'acétate d'éthyle ; pour celles qui dérivent des alcools arylaliphatiques on peut employer soit l'éther acétique, soit l'alcool aqueux, soit enfin l'alcool méthylique exempt d'acétone. Nous verrons par la suite que certaines semicarbazones sont passablement solubles dans l'eau, ce qui exclut pour elles l'emploi de l'alcool aqueux.

Le point de fusion des semicarbazones a été pris systématiquement sur bloc Maquenne par projection et fusion instantanée. Nous avons remarqué en effet que, chauffées lentement sur le bloc, elles se décomposent avant de fondre. Il en est de même en tube capillaire où l'on observe un brunissement significatif. Nos chiffres se rapportent donc exclusivement à cette technique ⁽¹⁾.

CHAPITRE II

ACÉTALS ET ALDÉHYDES β -ALCOXYLÉS DÉRIVANT DES ALCOOLS ALIPHATIQUES

Ainsi que nous l'avons indiqué dans l'introduction, nous avons limité notre étude à un certain nombre d'alcools aliphatiques plus faciles à obtenir ⁽²⁾. Ils proviennent généralement de la réduction catalytique des acides ou des éthers-sels correspondants d'après des méthodes récemment mises au point surtout en Amérique et en Allemagne. Avant l'emploi, nous les avons soigneusement contrôlés par distillation.

(1) Cf. à ce point de vue E. BLAISE et A. LUTTRINGER, *Bull. Soc. Chim.*, **33**, (1905), 818 et VEIBEL (*loc. cit.*).

(2) M. ROTBART, *C. R.*, **196** (1933), 2013.

Pour les alcools solides à la température ordinaire, nous avons contrôlé la pureté par le point de fusion.

ART. I. — OCTANOL $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^6 - \text{CH}^2\text{OH}$

L'acétal β -octyloxyfé a déjà été décrit par S. Sabetay ⁽¹⁾. Mais de l'aldéhyde correspondant, cet auteur ne donne que le point d'ébullition. En vue d'une description plus complète de l'aldéhyde, nous avons repris la préparation de l'acétal. Le chauffage à l'autoclave nous a permis toutefois d'élever le rendement dans de notables proportions.

§ 1. — Octyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane (Acétal de l'aldéhyde β -octyloxyacétique).



On a dissous 8 g. Na en poudre dans 44 g. d'octanol, au sein du toluène. Dans un premier essai, on avait chassé le toluène avant l'introduction du bromacétal. Dans un deuxième essai, on l'a laissé dans la bouteille de réaction. Le seul inconvénient possible était l'excès de pression intérieure dû à la vapeur de toluène. Pratiquement il n'y a eu aucun incident. On a ainsi évité une distillation et gagné du temps. Le rendement a été du même ordre dans les deux cas. A l'octanolate sodique on a ajouté la poudre de cuivre et 75 g. (au lieu de 66,6) de bromacétal, puis on a chauffé à l'autoclave à 180°-190° pendant 3 heures.

Après traitement comme plus haut on a fractionné. On a ainsi récupéré d'abord 21 g. d'octanol et isolé 32 g. d'octyloxy-acétal.

Le rendement brut est de 38,5 o/o. Mais, en tenant compte

⁽¹⁾ S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 45 (1929), 1165.

de l'alcool récupéré, le rendement réel s'élève à 73,5 o/o. Le corps ayant été décrit, nous nous contenterons d'en rapporter les constantes, qui sont en complet accord avec les données de S. Sabetay :

Constantes. — $E_5 = 121^05-122^0$, $d_4^{13,5} = 0,8823$, $n_D^{513} = 1,4286$, R_D tr. : 71,89. Calculé pour $C^{14}H^{30}O^3$: 71,77.

Dosage de OC^2H^5 (Zeisel). — Subst. : 0 g. 2010, NO^3Ag N/10 : 16,29 cm³, OC^2H^5 o/o tr. : 36,47. Calculé 36,58.

§ 2. — Octyloxy-éthanal (aldéhyde β -octyloxyacétique)
 $CH^3 - (CH^2)^6 - CH^2 - O - CH^2 - CHO$ ($C^{10}H^{20}O^2$)

Des essais préliminaires ayant montré que l'hydrolyse de cet acétal exigeait un acide assez concentré, on a employé comparativement SO^4H^2 à 15 o/o puis à 25 o/o.

Avec SO^4H^2 à 15 o/o, on a chauffé à reflux pendant 1 heure. A partir de 15 g. d'acétal, 100 cm³ SO^4H^2 à 15 o/o et 15 cm³ CH^3COOH , on a obtenu finalement 8 g. d'aldéhyde et récupéré 2 g. d'acétal, on voit que le rendement brut est de 76 o/o, mais que le rendement réel est de 89 o/o. Le rendement est excellent, mais l'hydrolyse n'est pas totale.

Avec SO^4H^2 à 25 o/o, il a suffi de chauffer pendant 15 minutes 18 g. d'acétal avec 100 cm³ SO^4H^2 à 25 o/o et 20 cm³ CH^3COOH pour obtenir 11 g. d'aldéhyde. On voit que, dans ce cas l'hydrolyse est sensiblement quantitative (rendement 88 o/o).

La *semicarbazone*, cristallise dans l'éther acétique, fond à 98⁰5-99⁰ (Bloc Maquenne).

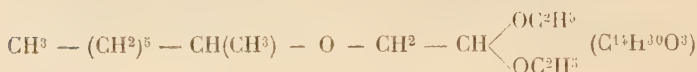
L'*aldéhyde* régénéré par hydrolyse de la semicarbazone présente les constantes suivantes : $E_{18} = 111^0-113^0$, $d_4^{23} = 0,8752$, $n_D^{23} = 1,4280$, R_D tr. : 50,56. Calculé pour $C^{10}H^{20}O^2$: 50,03.

Dosage de N de la semicarbazone. — Subst. 0 g. 2595 ; SO^4H^2 N/10 : 10 cm³ 8 d'où N o/o tr. : 5,82. Calculé pour 1N : 6,11.

ART. II. — OCTANOL-2 $\text{CH}^3 - (\text{CH}^2)^5 - \text{CHOH} - \text{CH}^3$

Il était intéressant de comparer deux isomères de degré différent pour voir si le changement de configuration aurait une influence soit sur l'action du bromacétal soit sur les propriétés de l'acétal ou de l'aldéhyde.

§ 1. — Métho-2,heptyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane
(acétal de l'aldéhyde β -octyloxy-acétique secondaire)



Il a été préparé exactement de la même façon que le précédent. A partir de 260 g. d'octanol-2, 46 g. de Na et 440 g. (au lieu de 394) de bromacétal on a récupéré 113 g. d'alcool et isolé 181 g. d'oxy-acétal. Rendement brut 37 o/o. En tenant compte de l'alcool récupéré, le rendement réel s'établit à 70 o/o. Il est moins élevé qu'à partir de l'octanol normal. On voit ainsi l'influence de l'élévation de degré de l'alcool.

Constantes. — $E_{14} = 131^0-132^0$, $d_4^{22,5} = 0,8727$, $n_D^{22,5} = 1,4220$, R_D tr. : 71,77. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{30}\text{O}^3$: 71,78.

Dosage de OC^2H^5 (Zeisel). — Subst. 0 g. 1378, NO^3Ag N/10 : 10 cm³ 99 ; OC^2H^5 o/o tr. : 36,35. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{30}\text{O}^3$: 36,58.

C'est un liquide mobile, incolore, ne réagissant pas sur la fuchsine bisulfitée (réactif de Schiff).

§ 2. — Métho-2₁-heptyl-oxy-2-éthanal
(aldéhyde β -octyloxy-acétique secondaire)



Ici, il a fallu chauffer plus longtemps qu'avec l'isomère normal. Un premier essai a été fait avec SO^4H^2 à 15 o/o. On a chauffé à l'ébullition, dans un courant de CO^2 , pendant

1 heure, 20 g. d'acétal avec 100 cm³ SO⁴H² à 15 o/o et 25 cm³ CH³COOH. L'hydrolyse n'a pas été complète. En effet on a récupéré 5 g. d'acétal et isolé 8 g. d'aldéhyde. Le rendement net est de 76 o/o.

Un second essai a été fait, dans les mêmes conditions, avec SO⁴H² à 20 o/o. On a récupéré 4 g. d'acétal et isolé 10 g. d'aldéhyde, ce qui fait ressortir le rendement net à 89 o/o. Mais l'hydrolyse est toujours incomplète alors qu'elle pouvait être complète avec l'isomère primaire.

La *semicarbazone* cristallisée dans l'éther acétique fond à 78°5-79°5 (Maquenne).

L'aldéhyde, régénéré de la semicarbazone, est un liquide mobile, incolore, agissant rapidement sur la fuchsine bisulfitee.

Constantes de l'aldéhyde. — E₄₅ = 98°-99°5, d_4^{19} = 0,8826, n_D^{19} = 1,4322, R_D tr. : 50,57. Calculé pour C¹⁰H²⁰O² : 50,03.

Dosage de la semicarbazone. — Subst. 0 g. 1789; SO⁴H² N/10 : 7 cm³ 70, d'où : N o/o tr. : 6,02. Calculé pour 1N : 6,11.

ART. III. — DÉCANOL CH³ — (CH²)⁸ — CH²OH

Ni l'oxy-acétal, ni l'aldéhyde correspondant n'avaient encore été décrits.

§ 1. — Décyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane (acétal de l'aldéhyde décyloxy-acétique)



A partir de 85 g. de décanol, 12 g. 5 de sodium et 120 g. de bromacétal on a récupéré 25 g. d'alcool et isolé 71 g. d'oxy-acétal. Rendement brut : 48 o/o, rendement net : 73 o/o.

Constantes. — $E_{14} = 159^0\text{-}160^0$, $d_4^{20} = 0,8905$, $n_D^{20} = 1,4370$, R_D tr. : 80,61. Calculé pour $C^{16}H^{34}O^3$: 81,02.

Dosage de OC^2H^3 (Zeisel). — Subst. 0 g. 1408 ; NO^3Ag N/10 : 10,28, OC^2H^3 o/o tr. : 32,85. Calculé pour $C^{16}H^{34}O^3$: 32,84.

C'est un liquide incolore, ne colorant pas le réactif de Schiff.

§ 2. — Décyloxy-2-éthanal (aldéhyde-décyloxy-acétique).



L'hydrolyse a d'abord été faite avec SO^4H^2 à 15 o/o. Chauffage à l'ébullition, 1 h. 1/2 dans un courant de CO^2 d'oxy-acétal : 20 g., SO^4H^2 à 15 o/o : 100 cm³, CH^3COOH : 30 cm³. On récupère 11 g. d'acétal et isole 6 g. 5 d'aldéhyde. On voit qu'à cette concentration en SO^4H^2 l'hydrolyse a été incomplète : rendement brut = 45 o/o. Mais l'aldéhyde n'a subi aucune résinification et en tenant compte de l'acétal récupéré, le rendement net est quantitatif.

Un autre essai, fait sur 14 g. d'acétal, avec SO^4H^2 à 25 o/o, permet d'isoler 9 g. d'aldéhyde. On ne récupère pas d'acétal décelable, mais le rendement net est alors de 90 o/o.

La *semicarbazone*, purifiée par cristallisation dans le méthanol exempt d'acétone, fond à $103^0\text{-}104^0$ (Maquenne).

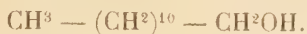
L'hydrolyse de la semicarbazone a été opérée avec SO^4H^2 à 5 o/o. A partir de 15 g. de semicarbazone on a obtenu finalement 6 g. d'aldéhyde, soit un rendement de 51 o/o.

Cet aldéhyde est solide à la température ordinaire et réagit vivement sur le réactif de Schiff.

Constantes de l'aldéhyde. — F. = $19^0\text{-}20^0$, $E_{13} = 133^0\text{-}135^0$, $d_4^{20} = 0,8963$, $n_D^{20} = 1,4452$, R_D tr. : 59,40. Calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$: 59,27.

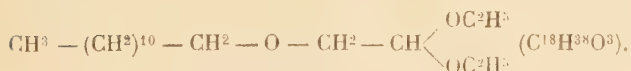
Analyse de la semicarbazone. — Subst. 0 g. 0926 ; SO^4H^2 N/10 : 3,46 cm³. D'où N o/o tr. : 5,44. Calculé pour 1N. : 5,23.

ART. IV. — DODÉCANOL (ALCOOL LAURIQUE)



Cet alcool et les homologues supérieurs sont solides à la température ordinaire. Leur activité fonctionnelle est moins grande que celle des homologues inférieurs, ce qui se manifeste par une grande difficulté dans l'attaque du sodium en poudre, au sein du toluène. Il faut chauffer longtemps (une journée) sur bain-marie. Le dérivé sodé est toujours une masse floconneuse bien blanche. D'après la littérature, le dodécanol fond à 22°6. Le nôtre a été purifié jusqu'à $F. = 23^0$.

§ 1. — Dodécyloxy-2-diéthoxy-1 1-éthane
(acétal de l'aldéhyde lauryloxyacétique)



On met en œuvre 93 g. de dodécanol, 4 g. 5 de sodium et 110 g. (au lieu de 98 g. 5) de bromacétal. On récupère 30 g. d'alcool et isole 77 g. d'oxyacétal. Rendement brut : 51 o/o. Rendement réel : 75 o/o.

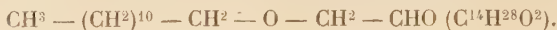
Ce corps, ainsi que l'aldéhyde correspondant, a déjà été décrit sommairement par S. Sabetay (¹). C'est un liquide mobile, incolore, ne réagissant pas sur le réactif de Schiff.

Constantes. — $E_3 = 150^0.151^0$, $d_4^{23} = 0,8680$, $n_D^{23} = 1,4330$, R_D tr. : 90,43. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{38}\text{O}^3$: 90,25.

Dosage de OC^2H^5 (Zeisel). — Subst. 0 g. 1745; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 11 cm^3 58; OC^2H^5 tr. : 29,86. Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{38}\text{O}^3$: 29,80.

(¹) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 45 (1929), 1169. Acétal de l'aldéhyde lauryloxyacétique.

§ 2. — Dodécyloxy-2-éthanal (lauryloxy-acétaldéhyde)



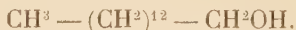
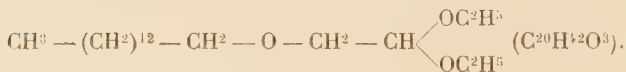
Il a fallu employer SO^4H^2 à 30 o/o. On mélange 40 g. d'oxyacétal, 150 cm³ SO^4H^2 à 30 o/o et 50 cm³ CH^3COOH . On chauffe une heure à l'ébullition. On isole ainsi 26 g. d'aldéhyde (chiffre théorique, 30 g.). Le rendement est ainsi de 86,5 o/o.

La semicarbazone est cristallisée dans l'éther acétique. Elle fond à 108° (Maquenne).

Constantes de l'aldéhyde. — F. = 18°, $E_3 = 118^0.119^0$, $d_4^{25} = 0,8727$, $n_D^{25} = 1,4410$, $R_D \text{ tr.} : 68,99$. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{28}\text{O}^2$: 68,51.

Analyse de la semicarbazone. — Subst 0 g. 1345 ; $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N}/10 : 4 \text{ cm}^3 63$. D'où : N o/o tr. : 4,81. Calculé pour 1N : 4,91.

ART. V. — TÉTRADÉCANOL (ALCOOL MYRISTIQUE)

§ 1. — Tétradécyl-oxy-2-diéthoxy-1.1-éthane
(acétal de l'aldéhyde myristyl-oxy-acétique)

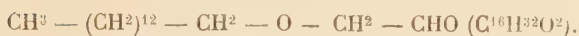
Nous partons d'un échantillon fondant à 38°, conformément aux données de la littérature. Au sein du toluène, on fait agir 110 g. d'alcool myristique sur 12 g. de Na, puis 125 g. (au lieu de 100) de bromacétal. On récupère 22 g. d'alcool et isole 95 g. d'oxy-acétal, ce qui donne un rendement brut de 56 o/o et un rendement réel de 70 o/o.

C'est un corps solide à la température ordinaire, mais qui reste facilement en légère surfusion, ce qui permet de prendre les constantes.

Constantes. — $F. = 25^0$, $E_2 = 161^0-162^0$, $d_4^{24} = 0,8665$ (surf.), $n_D^{24} = 1,4372$ (surf.), R_D tr. : 99,81. Calculé pour $C^{20}H^{42}O^3$: 99,49.

Dosage de OC^2H^3 (Zeisel). — Subst. 0 g. 1285; NO^3Ag N/10 : 7 cm³ 77; OC^2H^3 0,0 tr. : 27,21. Calculé pour $C^{20}H^{42}O^3$: 27,27.

§ 2. — **Tétradécyloxy-2-éthanal**
(aldéhyde myristyl-oxy-acétique)



L'hydrolyse a été effectuée avec SO^4H^2 à 30 o/o. On a chauffé, à l'ébullition pendant une demi-heure, 30 g. d'oxy-acétal, 150 cm³ SO^4H^2 à 30 o/o et 40 cm³ $CH^3 - COOH$. On a isolé 23 g. d'aldéhyde, ce qui fait un rendement de 87 o/o. L'aldéhyde étant solide jusqu'à 36°, on n'a à prendre ni sa densité, ni son indice de réfraction.

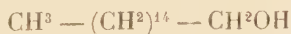
La *semicarbazone*, cristallisée dans l'éther acétique, fond à 97° (Maquenne).

Constantes de l'aldéhyde. — $F. = 36^0$, $E_4 = 138^0-140^0$. Notons ici de façon spéciale que cet aldéhyde agit très vivement sur le réactif de Schiff, mais qu'il ne réduit que très lentement la liqueur de Fehling, même à chaud.

Analyse de la semicarbazone. — Subst. 0 g. 1465; SO^4H^2 N/10 : 4 cm³ 50. D'où : N o/o tr. : 4,30. Calculé pour 1N : 4,47.

ART. VI. — **HEXADÉCANOL**

{(ALCOOL PALMITIQUE, ALCOOL CÉTYLIQUE, AETHAL)



§ 1. — **Hexadécyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane**
(acétal de l'aldéhyde palmityl-oxy-acétique)



Nous partons d'un alcool fondant à 52°, ce qui est un indice de sa pureté. Sur l'alcoolate, formé à partir de 60 g. d'hexa-

décanol et 5 g. 7 de sodium, on fait agir 80 g. (au lieu de 49) de bromacétal. On récupère 15 g. d'alcool et isole 48 g. d'acétal, ce qui fait un rendement brut de 54 o/o et un rendement réel de 72 o/o. L'acétal se prend, dans le récepteur, en une masse solide très blanche.

Constantes. — F. = 37°, E₁ = 192°-194°.

Dosage de OC²H⁵ (Zeisel). — Subst. 0 g. 1900; NO³Ag N/10 : 10 cm³ 63; OC²H⁵ 0/o tr. : 25,17. Calculé pour C²²H⁴⁶O³ 25,13.

§ 2. — Hexadécyloxy-éthanal (aldéhyde palmityl-oxy-acétique)



On hydrolyse l'oxyacétal au moyen de SO⁴H² à 30 o/o. Après une demi-heure de chauffage à l'ébullition, l'opération est terminée. On isole l'aldéhyde sous forme d'une huile qui se prend en masse. On l'obtient pure d'emblée par cristallisation dans l'alcool à 95°. Elle fond à 47° (Maquenne). A partir de 25 g. d'oxy-acétal, 100 cm³ SO⁴H² à 30 o/o et 40 cm³ de CH³ — COOH on a obtenu 19 g. 5 d'aldéhyde (théorie : 19,8). Le rendement est donc quantitatif. L'aldéhyde recolore instantanément la fuchsine bisulfitée.

La *semicarbazone* fond à 102° (Maquenne).

Analyse de la semicarbazone. — Subst. 0 g. 1169; SO⁴H² N/10 : 3 cm³ 30. D'où : N 0/o tr. : 3,95. Calculé pour 1N . 4,10.

CHAPITRE III

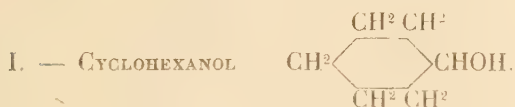
ACÉTALS ET ALDÉHYDES β-ALCOXYLÉS DÉRIVANT DES ALCOOLS HYDROAROMATIQUES

Etant donné les résultats obtenus ci-dessus avec les alcools aliphatiques saturés de poids moléculaire élevé, il y avait lieu d'étudier, par comparaison, les alcools hydroaromati-

ques, en particulier le cyclohexanol ⁽¹⁾ et les trois méthylcyclohexanols ⁽²⁾.

D'abord ce sont des alcools secondaires et nous avons vu que si l'octanol-2 se comporte sensiblement comme son isomère primaire dans la formation de l'oxy-acétal, en revanche, dans l'hydrolyse de l'acétal, là où une ébullition de 15 minutes suffit pour le dérivé de l'alcool primaire, il faut 1 heure pour l'isomère secondaire.

En outre, ce n'est plus une chaîne linéaire ou simplement arborescente qui se trouve fixée directement sur O, mais bien une chaîne cyclique. On verra que, de ce fait, la fonction éther-oxyde est devenue beaucoup plus fragile. Aussi avons-nous été amené à étudier de nouveau le phénoxy-acétal correspondant, bien qu'il ait été obtenu précédemment, comme on le verra par la suite.



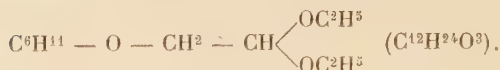
L'acétal de cet alcool cyclique a déjà été obtenu par S. Sabetay ⁽¹⁾ qui s'est contenté d'en indiquer les constantes : ébullition, densité, indice de réfraction et réfraction moléculaire, sans aucun détail opératoire. Il a obtenu l'aldéhyde sans en donner les propriétés.

En plein accord avec lui, nous en avons repris l'étude et nous avons pu arriver à des rendements très satisfaisants dans la préparation de l'acétal et dans son hydrolyse.

⁽¹⁾ S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 1169.

⁽²⁾ L'étude des cyclohexoxyacétals a fait l'objet d'une note aux *C. R.* en collaboration avec L. PALFRAY et S. SABETAY, *C. R.*, 196, (1933), 1508.

§ 1. — Cyclohexoxy-2-diéthoxy-1,1-éthane
(acétal de l'aldéhyde cyclohexoxyacétique)



Nous avons essayé les diverses méthodes d'obtention du dérivé sodé.

Dans un *premier essai*, nous avons utilisé la méthode de *déplacement*. A cet effet, nous avons dissous le sodium (23 g.) dans le propanol-2 (alcool isopropylique). L'alcoolate étant peu soluble, il faut employer plus de 10 molécules d'alcool et l'attaque n'est pas très vive, même à l'ébullition. Après cela, on introduit 100 g. de cyclohexanol (1 mol.), chasse par distillation le propanol-2 et termine sous bon vide. On n'évite pas une légère perte de cyclohexanol qui distille dans ces conditions. Le cyclohexanolate sodique se présente sous forme d'une masse blanche qui a fortement foisonné. Néanmoins, pour permettre l'attaque ultérieure, on dilue dans 330 g. de cyclohexanol. On met alors le cuivre en poudre, puis 197 g. de bromacétal (1 mol.). On chauffe à l'ébullition pendant plusieurs heures. Après traitement ordinaire, on fractionne, ce qui permet de chasser d'abord du cyclohexanol, puis du bromacétal, ou plutôt un mélange continu des deux, à cause de la proximité des points d'ébullition (10° d'écart).

Enfin on recueille une portion : $E_{20} = 123^0-127^0$ qui est l'acétal attendu.

Dans un *deuxième essai*, on opère par *dissolution* de Na pulvérisé, en milieu xylénique dans le cyclohexanol. L'alcoolate se fait très bien, mais le xylène est complètement emprisonné dans l'alcoolate et il faut ajouter un excès de bromacétal pour diviser la masse. Après une ébullition d'une heure on laisse refroidir.

Le lendemain, en vue de déterminer l'influence du temps de chauffage, on divise la masse en deux portions égales.

La première portion est traitée de suite et fournit 32 g. d'acétal. A la fin de la distillation, le thermomètre monte rapidement à 180° - 190° sous 20 mm. et on isole un produit de condensation indéterminé.

La deuxième portion est soumise de nouveau à l'ébullition pendant 4 heures. On isole 45 g. d'acétal et quelques grammes du même produit de condensation que ci-dessus.

Dans un *troisième essai* on dissout directement la potasse dans le cyclohexanol, puis chasse l'eau par le vide. On obtient bien l'acétal attendu, mais le rendement n'est pas satisfaisant.

Nous pensons alors que ni le mode de préparation de l'alcoolate, ni la durée de chauffage, ne suffisent et nous décidons de parfaire la réaction par chauffage à température plus élevée, c'est-à-dire à l'autoclave.

Le résultat a confirmé nos prévisions. Dans un *quatrième essai*, nous avons dissous le sodium en poudre, en milieu toluénique, dans le cyclohexanol. Puis le toluène étant chassé, on introduit 1 g. de Cu en poudre et chauffe au bain d'huile. Quand on a atteint la température de 140° , on introduit par un entonnoir à brome, le bromacétal. La réaction amorcée, on transfère à l'autoclave et chauffe pendant 3 heures à 180° . La suite du traitement comme d'usage.

A partir de 100 g. de cyclohexanol on a ainsi récupéré 48 g. de cet alcool et isolé 82 g. d'oxyacétal ce qui fait un rendement brut de 38 o/o et un rendement réel de 73 o/o.

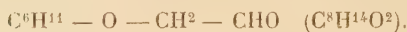
Dans une deuxième opération, à partir de 170 g. de cyclohexanol et 360 g. de bromacétal (au lieu de 337) on a récupéré 153 g. de bromacétal et isolé 164 g. d'oxyacétal. Dans ces conditions le rendement brut est de 41,5 o/o, mais en tenant compte du bromacétal récupéré le rendement réel est de 72,5 o/o, c'est-à-dire identique à celui de la première opération.

Les caractéristiques de notre cyclohexoxy-acétal sont en bon accord avec celles qu'a indiquées S. Sabetay. Nous les donnons ci-dessous.

Constantes du cyclohexoxy-2-diéthoxy-1,1-éthane. — $E_{42} = 115^0$, $d_4^{21} = 0,9418$, $n_D^{21} = 1,4390$, R_D tr. : 60,30. Calculé pour $C^{12}H^{24}O^3$: 60,34.

Dosage de OC^2H^3 (Zeisel). — Subst. 0 g. 2985; NO^3Ag N/10 : 27 cm³ 75; OC^2H^3 tr. : 41,83. Calculés pour $C^{12}H^{24}O^3$: 41,66.

§ 2. — Cyclohexoxy-éthanal (aldéhyde cyclohexoxy-acétique)



Nous avons d'abord essayé l'hydrolyse par SO^4H^2 à 4 o/o. Dans un premier essai, 10 g. d'oxy-acétal ont été traités par 100 cm³ SO^4H^2 et 10 cm³ $CH^3 - COOH$. L'ébullition a duré 40 minutes. Après traitement ordinaire, on a, par fractionnement soigné, isolé deux portions, l'une qui passait à la température même du cyclohexanol, l'autre : $E_{44} = 71^0$, qui réagissait instantanément sur le réactif de Zelinsky et qui était l'aldéhyde attendu ; mais il n'y en avait que 1 g. Nous dirons plus loin comment nous avons identifié le cyclohexanol. En tous cas, il était manifeste que l'hydrolyse de la fonction éther-oxyde se faisait beaucoup plus facilement que celle du groupe acétalique.

En diminuant la durée de chauffage, soit 20 minutes, dans les mêmes conditions, nous avons isolé 1 g. 8 d'aldéhyde mais il s'était encore fait du cyclohexanol.

Nous avons abaissé la concentration en SO^4H^2 à 3 o/o. En chauffant 40 minutes, nous avons obtenu du cyclohexanol et 1 g. d'aldéhyde, comme avec l'acide à 4 o/o.

Nous avons alors cherché un hydrolysant moins brutal et nous avons pensé le trouver dans l'acide oxalique à 20 o/o, avec 15 cm³ d'acide acétique. Après 30 minutes d'ébullition, nous avons isolé 0 g. 5 d'aldéhyde, le reste étant résinifié.

Alors nous sommes revenu à l'acide sulfurique, mais à 1 o/o seulement. Cette fois le succès a couronné nos efforts. 20 g. d'acétal ont été mélangés à 100 cm³ SO⁴H² à 1 o/o et 25 cm³ CH³COOH. Il a fallu une ébullition de 1 h. 1/2 pour voir les signes de fin de réaction. Sur 13 g. de liquide isolé, nous avons pu, par distillation obtenir 11 g. d'aldéhyde, immédiatement transformé en semicarbazone, ce qui fait un rendement de 84 o/o. Cet aldéhyde est un liquide incolore, à odeur de melon très forte et persistante. Il réagit immédiatement sur le réactif de Schiff.

La *semicarbazone* fond à 175° (Maquenne).

Constantes de l'aldéhyde. — E₁₄ = 71°; $d_4^{21} = 1,002$; $n_D^{21} = 1,4707$; R_D tr. : 39,40. Calculé pour C⁸H¹⁴O² : 38,60.

Analyse de la semicarbazone (Veibel). — Subst. 0 g. 1113.; SO⁴H² N/10 : 5 cm³ 80; N o/o tr. : 7,29. Calculé pour 1 N : 7,03.

La semicarbazone cristallise bien par l'éther acétique ou l'éther acétique + ligroïne. Elle cristallise très bien dans l'eau, mais sa solubilité à froid entraîne des pertes sérieuses, ainsi qu'on le verra par la détermination des solubilités dans l'eau bouillante et dans l'eau froide.

On a trouvé :

$$S_{\text{eau}}^{100} = 1,5, S_{\text{eau}}^{22} = 0,36; \text{ d'où : } \frac{S_{\text{eau}}^{100}}{S_{\text{eau}}^{22}} = 4,16.$$

Par ailleurs, cette semicarbazone est très soluble à froid et à chaud dans l'alcool à 95°, le méthanol, l'acétone, le chloroforme, l'éther acétique d'où la ligroïne le précipite, très soluble dans le benzène à chaud, peu à froid, à peu près insoluble dans l'éther et la ligroïne à froid et à chaud.

L'aldéhyde a été régénéré de sa semicarbazone par entraînement à la vapeur en présence de SO⁴H² à 2 o/o (une concentration de 5 o/o donne de moins bons résultats). On récupère ainsi 65-68 o/o de l'aldéhyde, le reste se résinifie en une bouillie couleur marron, qui ne distille pas.

Nous avons dit plus haut avec quelle facilité l'acétal dérivé du cyclohexanol se coupe en β , quand on fait l'hydrolyse avec un acide sulfurique de concentration supérieure à 10/o, surtout quand on chauffe trop longtemps. Et le fait qu'on trouve plus d'aldéhyde avec SO_3H^2 à 50/o quand on chauffe 40 minutes au lieu de 20 montre que la coupure se fait vraisemblablement sur l'aldéhyde déjà libéré et qu'en prolongeant le chauffage on détruirait vraisemblablement la totalité de l'aldéhyde.

Pour être sûr que le liquide récupéré était bien le cyclohexanol, nous avons procédé à l'oxydation chromique de ce corps (mélange de Beckmann) et nous avons obtenu un liquide qui, traité par le chlorhydrate de semicarbazide comme ci-dessus, nous a fourni une semicarbazone fondant à 166° , et, par conséquent, était bien la semicarbazone de la cyclohexanone.



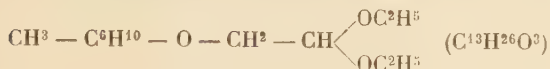
Pour ce corps, comme pour ses deux isomères méta et para, nous avons d'abord jugé utile d'en contrôler la pureté (ils étaient d'origine commerciale et donnés comme produits purs). Dans cette vue, nous avons traité un échantillon de chacun d'eux par le mélange de Beckmann. Les semicarbazones, après cristallisation dans l'alcool à 95° , fondaient respectivement à 194° ⁽¹⁾, 192° ⁽²⁾ et 197° ⁽³⁾ (Maquenne), ce qui était un bon indice de pureté.

⁽¹⁾ A. MAILHE, *C. R.*, **140** (1905), 351, donne F. = 193° - 194° .

⁽²⁾ J. DŒUVRE, *Bull. Soc chim.*, 53 (1933), 174, donne F. = 191° .

⁽³⁾ A. MAILHE, *C. R.*, **140** (1905), 351, donne F. = 197° .

§ 1. — *o*-Méthylcyclohexoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane
(acétal de l'aldéhyde *o*-Méthylcyclohexoxy-acétique).



Pour cet alcool — comme pour ses deux isomères — le dérivé sodé a été fait au moyen du sodium en poudre au sein du toluène. La dissolution étant achevée, on chasse le toluène, introduit 1 g. de cuivre en poudre et chauffe au bain d'huile. Quand la température atteint 140°, on introduit peu à peu le bromacétal. La réaction étant amorcée, on chauffe 4 heures à l'autoclave à 180°. On traite alors par l'eau, filtre, épuise trois fois à l'éther, sèche, chasse l'éther et fractionne.

En particulier, à partir de 90 g. d'*o*-méthylcyclohexanol, 18 g. 7 de sodium et 167 g. de bromacétal on a isolé 72 g. d'oxyacétal, soit un rendement brut de 40 o/o environ. On ne peut pas ici récupérer à part le méthylcyclohexanol et le bromacétal non entrés en réaction, car le bromacétal bout à 170° et les points d'ébullition des méthylcyclohexanols s'échelonnent entre 170° et 173°. Pour connaître la constitution du mélange nous avons dû user d'un artifice. Nous avons fait un dosage de brome, ce qui nous a permis de connaître la proportion de bromacétal et, par différence, celle du méthylcyclohexanol. Nous donnerons le détail d'une opération à propos du *p*-méthylcyclohexanol.

Disons seulement ici que cette méthode nous a permis de voir qu'il y avait eu réellement 36 g. de *o*-méthylcyclohexanol récupéré, ce qui fait alors ressortir le rendement réel en oxyacétal à 74 o/o.

Constantes. — $E_{18} = 124.126^0$, $d_4^{20} = 0,9369$, $n_D^{20} = 1,4374$, R_{11} tr. : 64,37. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^3$: 64,96.

Dosage de OC^2H^5 (Zeisel). — Subst. 0 g. 3223 ; NO^3Ag N/10 : 28 cm³ 10 ; OC^2H^5 o/o tr. : 39,23. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^3$: 39,13

§ 2. — ***o*-Méthylcyclohexoxy-éthanal**
(aldéhyde *o*-méthylcyclohexoxy-acétique).



20 g. de l'acétal ont été traités par 80 cm³ SO⁴H² à 10/100 et 25 cm³ CH³COOH, dans un courant de CO². On a chauffé dans l'eau bouillante pendant 1 h. 1/2. Après précipitation par l'eau, on a épuisé à l'éther. La solution étherée a été lavée au bicarbonate de sodium, puis séchée sur SO⁴Na². L'éther étant chassé, le liquide résiduel a été distillé en présence d'une trace d'hydroquinone. On a obtenu 11 g. d'aldéhyde et il restait un résidu de 2 g. résinifié. Ce qui fait ressortir un rendement de 81 0/100.

La *semicarbazone* est soluble dans l'éther acétique à chaud et cristallise par refroidissement, surtout par addition de ligroïne. Elle fond alors à 152°-152°5 (Maquenne).

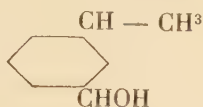
L'aldéhyde a été régénéré de la *semicarbazone* par hydrolyse sulfurique ; avec une concentration de 5 0/100 on n'a obtenu que 5 g. 5 d'aldéhyde à partir de 15 g. de *semicarbazone*, soit un rendement de 50 0/100. Une seconde opération faite avec SO⁴H² à 20/100 a donné un rendement de 65-68 0/100, ce qui est conforme à ce que nous avons vu à propos du cyclohexanol.

L'aldéhyde est un liquide incolore, à odeur de melon très persistante analogue à celle de l'aldéhyde cyclohexoxylique, mais un peu moins puissante.

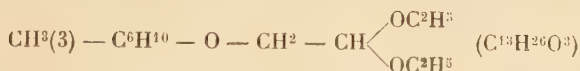
Constantes de l'aldéhyde. — $E_{12} = 85^0-88^0$, $d_4^{16,5} = 1,030$, $n_D^{16,5} = 1,4698$, R_D tr. : 42,24. Calculé pour C⁹H¹⁶O² : 43,20.

Analyse de la semicarbazone (Veibel). — Subst. 0 g. 1451 ; SO⁴H² N/10 : 6 cm³ 9. N 0/100 tr. : 6,65. Calculé pour 1N : 6,57.

III. — *m*-MÉTHYLCYCLOHEXANOL



§ 1. — *m*-Méthylcyclohexoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane
(acétal de l'aldéhyde *m*-méthylcyclohexyloxy-acétique)



On a opéré sur 87 g. de *m*-méthylcyclohexanol, 17 g. 5 de sodium et 155 g. de chloracétal (au lieu de 116). On a chassé par distillation un mélange de méthylcyclohexanol et de chloracétal s'élevant à 55 g. Puis on a isolé 69 g. d'oxyacétal. Par un dosage de chlore on a constaté que le mélange contenait 25 g. de chloracétal, et par conséquent 30 g. d'alcool, ce qui fait en réalité 57 g. d'alcool utilisé. De là, on déduit le rendement brut : 39 o/o et le rendement réel : 60 o/o.

L'oxyacétal ainsi obtenu est un liquide incolore, sans action sur le réactif de Schiff.

Constantes. — $E_{12} = 120^0-121^0$, $d_4^{18,5} = 0,9302$, $n_D^{18,5} = 1,4402$, R_D tr. : 65,19. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^3$: 64,96.

Dosage de OC^2H^5 . — Subst. 0 g. 1920; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 16 cm^3 73; OC^2H^5 o/o tr. : 39,02. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^3$: 39,13.

§ 2. — *m*-Méthylcyclohexoxy-éthanal
(Aldéhyde *m*-méthylcyclohexoxy-acétique)



L'oxyacétal (20 g.) a été hydrolysé par SO^4H^2 à 10 o/o (100 cm^3) en présence de $\text{CH}^3 - \text{COOH}$. On a chauffé à

forte ébullition pendant 1 h. 1/2. Après traitement ordinaire, on a distillé l'aldéhyde en présence d'un grain d'hydroquinone et recueilli 11 g. de distillat (rendement : 81 o/o), qui a été immédiatement transformé en semicarbazone. Cette *semicarbazone*, très soluble dans l'éther acétique à chaud, dépose déjà à froid, mais précipite mieux par addition de ligroïne. Elle fond à 175° (Maquenne).

Une remarque très importante s'impose au sujet de cette semicarbazone et des deux suivantes. Le méthylcyclohexanol que nous avons utilisé doit être un mélange de deux isomères *cis* et *trans*. On pouvait penser que les deux semicarbazones présenteraient des différences de solubilité permettant de les séparer. Malgré tous nos efforts, nous n'en avons trouvé qu'une.

Mais si l'on se rappelle que sous l'influence des alcalis les cyclohexanols subissent facilement l'isomérisation vers la forme *trans*, on doit en conclure que, dans la préparation du dérivé sodé, c'est la forme *trans* seule qui a subsisté. Notre semicarbazone unique serait donc la forme *trans* (1).

L'aldéhyde a été régénéré de sa semicarbazone par entraînement à la vapeur en présence de SO^4H^2 à 2 o/o. A partir de 15 g. de semicarbazone, on a obtenu 7 g. d'aldéhyde, soit avec un rendement de 64 o/o. C'est un liquide incolore à odeur verte assez puissante et assez tenace. Il réagit vivement sur le réactif de Schiff.

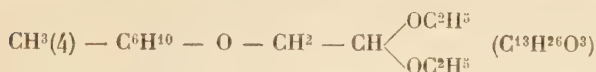
Constantes de l'aldéhyde. — $E_{44} = 84^0\text{-}86^0$, $d_4^{17} = 0,9958$, $n_D^{17} = 1,4643$, $R_D \text{ tr.} : 43,25$. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{16}\text{O}^2$: 43,20.

Analyse de la semicarbazone. — Subst. 0 g. 1658 ; $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N}/10 : 7 \text{ cm}^3 60$. D'où N 0/o tr. : 6,41. Calculé pour 1 N : 6,57.

(1) Voir G. VAVON, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 49 (1931), 1008.

IV. — *p*-MÉTHYLCYCLOHEXANOL

Cet alcool ayant été étudié chronologiquement avant ses deux isomères, c'est à son sujet que nous détaillerons le calcul qui fait connaître la quantité d'alcool récupéré.

§ 1. — *p*-Méthylcyclohexoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane (acétal de l'aldéhyde *p*-méthylcyclohexoxy-acétique)

On a fait l'alcoolate sodique à partir de 90 g. de *p*-méthylcyclohexanol et 18 g. de sodium, puis on a traité par 170 g. (au lieu de 155) de bromacétal. Après traitement ordinaire, on a obtenu une première fraction importante (145 g.) d'un mélange de bromacétal et méthylcyclohexanol impossible à résoudre par distillation. Pour pouvoir établir le rendement en acétal, nous avons dosé le brome dans le mélange.

Dosage de Br (Baubigny et Chavanne modifié (1)). — Subst. 0 g. 1378; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 4 cm^3 15. D'où bromacétal : 58 o/o, alcool : 42 o/o soit 61 g.

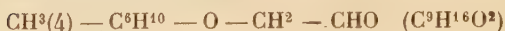
Par conséquent la quantité de méthylcyclohexanol qui a disparu est de 30 g. 5. Le rendement réel, par rapport à l'alcool, est donc de 73 o/o.

Constantes de l'acétal. — $E_{12} = 125^0$ -126⁰, $d_4^{18} = 0,9325$, $n_D^{18} = 1,4374$, R_D tr. : 64,67. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^3$: 64,96;

Dosage de OC^2H^5 . — Subst. 0 g. 1855; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 16 cm^3 33; OC^2H^5 o/o tr. : 38,98. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}^3$: 39,13.

(1) L. PALFRAY et Mlle Denise SONTAG, *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1930), 118.

§ 2. — *p*-Méthylcyclohexoxy-éthanal
(aldéhyde *p*-méthylcyclohexoxy-acétique)



L'hydrolyse a été effectuée par SO^4H^2 à 10/o. On a maintenu à l'ébullition, pendant 1 h. 1/2 (dans un courant de CO^2), 30 g. d'oxycétal, 150 cm³ SO^4H^2 à 10/o et 30 cm³ $\text{CH}^3 - \text{COOH}$.

On a isolé 18 g. d'aldéhyde : rendement 90 o/o.

La *semicarbazone*, cristallisée dans l'éther acétique par addition de ligroïne, fond à 187°-188° (Maquenne).

L'aldéhyde a été régénéré de sa *semicarbazone* par entraînement à la vapeur en présence de SO^4H^2 à 20/o. C'est un liquide incolore. Il agit instantanément sur le réactif de Schiff, réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal.

Constantes de l'aldéhyde. — $E_{19} = 98^0\text{-}100^0$, $d_4^{24} = 0,9991$, $n_D^{24} = 1,4665$, R_D tr. : 43,28. Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{16}\text{O}^2$: 43,20.

Analyse de la semicarbazone. — Subst. 0 g. 1280 ; SO^4H^2 N/10 : 5 cm³ 98. D'où N 0/o tr. : 6,54. Calculé pour 1N : 6,57.

V. — PHÉNOL $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{OH}$

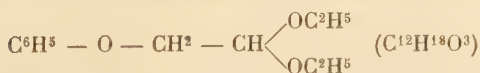
Comme nous l'avons dit dans l'introduction, Autenrieth puis Pomeranz ont déjà préparé, il y a longtemps, l'acétal de l'aldéhyde phénoxy-acétique. Autenrieth a ensuite isolé l'hydrate d'aldéhyde et l'aldéhyde anhydre. Pomeranz, cherchant à déshydrater l'acétal par SO^4H^2 dilué à 200°, provoqua du même coup la cyclisation, en coumarone, de l'oxyaldéhyde libéré. Il ne parle d'ailleurs pas de rendements. Hesse étendit cette réaction au β -naphtol. Avant eux Autenrieth, Stærmer étudièrent à leur tour les acétals dérivés d'un grand nombre de phénols, y compris le β -naphtol. Ils isolèrent les aldéhydes

mais passèrent immédiatement à la cyclisation en coumarones. S. Sabetay a étudié un autre β -naphтол, le ac-tetrahydro- β -naphтол ; il en a fait l'acétal et isolé l'aldéhyde sous forme de semicarbazone.

Notre objectif n'a pas été de reprendre ces travaux. Mais voyant la facilité avec laquelle se coupaient les acétals cyclohexoxyliques par l'acide sulfurique à plus de 100, nous avons voulu comparer à ce sujet le reste phényle et le reste cyclohexyle. Les anciens auteurs n'ayant pas signalé de coupure, nous avons pensé que la molécule β -oxyphénylée serait beaucoup plus résistante à l'hydrolyse que la molécule β -oxycyclohexylée, le reste phényle étant électronégatif alors que le reste cyclohexyle est assimilable à une chaîne saturée sans caractère arylique.

Enfin, il restait à compléter les constantes de l'acétal et de l'aldéhyde pour lesquels on ne connaissait que le point d'ébullition, et de fixer les conditions d'hydrolyse de l'acétal.

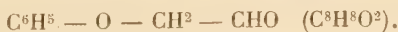
§ 1. — Phénoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane
(acétal de l'aldéhyde β -phénoxyacétique).



Nous avons préparé l'acétal à partir du phénate de sodium et du bromacétal. Il n'y a rien de spécial à ajouter aux descriptions antérieures, sauf les constantes.

Constantes. — $E_{16} = 136^0\text{-}138^0$, $d_4^{20} = 1,0183$, $n_D^{20} = 1,4878$; R_D tr. : 59,39. Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{18}\text{O}^3$. 58,94.

§ 2. — Phénoxy-2-éthanal (aldéhyde phénoxyacétique).



A titre de comparaison avec les acétals cyclohexoxyliques et benzyloxylique, nous avons fait deux essais d'hydrolyse.

Dans un *premier essai* nous avons traité 20 g. d'oxy-acétal par 100 cm³ SO⁴H² à 1 o/o et 25 cm³ CH³ — COOH. On a chauffé à forte ébullition, pendant 1 h. 1/2, dans un courant de CO². On a finalement recueilli 10 g. d'aldéhyde, ce qui fait un rendement de 77 o/o.

Un *deuxième essai* a été fait, dans les mêmes conditions, avec SO⁴H² à 5 o/o. On a fait bouillir pendant une heure; à partir de 15 g. d'acétal on a isolé 6 g. d'aldéhyde, le reste étant constitué par une résine non distillable. Mais il n'y a pas eu de coupure comme dans le cas de l'éther-oxyde cyclohexylique ou benzylique. En effet, à la distillation, le thermomètre monte et se fixe nettement au point d'ébullition de l'aldéhyde. Le rendement est de 62 o/o.

La *semicarbazone*, recristallisée dans l'éther acétique, fond à 145° (Maquenne).

Constantes de l'aldéhyde. — E₁₅ = 101°-103° (1), $d_4^{21} = 1,1310$, $n_D^{21} = 1,5380$, R_D tr. : 37,61. Calculé pour C⁸H⁸O² : 37,20.

Analyse de la semicarbazone (Veibel). — Subst. 0 g. 1426; SO⁴H² N/10 : 7 cm³ 20. D'où N o/o tr. : 7,06. Calculé pour 1N : 7,25.

On voit par ce qui précède que l'hydrolyse des groupes éthoxy se fait exactement comme dans le cas des acétals cyclohexoxylés, mais que le groupe phénoxy est beaucoup plus solide, puisque, même avec SO⁴H² à 5 o/o, il n'y a pas de coupure, alors que les résines résiduelles semblent prouver que l'aldéhyde s'altère sous l'influence d'une acidité trop forte, ce qui abaisse le rendement.

..

Il est tout indiqué de comparer entre eux les oxyacétals et oxy-aldéhydes dérivés respectivement du phénol et du cyclo-

(1) AUTENRIETH a donné : E. = 215°, E₃₀ = 118°-119°, *Ber., deutsch. chem. Ges.*, 24 (1891), 162.

hexanol où la seule différence, au point de vue constitution, réside dans l'hydrogénation du noyau.

On retrouve, dans toute la série des dérivés, les mêmes relations entre les points d'ébullition, les densités, les indices de réfraction. L'hydrogénation introduit un accroissement du volume moléculaire qui se traduit par un abaissement proportionnel de E , d , n , qui se prolonge dans les acétals et aldéhydes correspondants. D'autre part, quand on passe de l'acétal à l'aldéhyde du même type, il y a abaissement de E , mais au contraire relèvement de d et n .

C'est ce que montre le tableau ci-dessous.

	Série phénolique			Série cyclohexanolique		
	Phénol	Acétal	Aldéhyde	Cyclohexanol	Acétal	Aldéhyde
E	183°	E_{16} 136-138°	E_{15} 101-103°	160°	E_{12} 115°	E_{14} 71°
d	d_0 1,084	d_4^{20} 1,0183	d_4^{20} 1,1310	d^{22} 0,9471	d_1^{20} 0,9424	d_1^{20} 1,0080

L'odeur cependant est notablement modifiée : verte et légèrement phénolique dans l'aldéhyde du premier groupe, elle est forte et plus douce dans celui du second. Il se superpose ici deux influences, celle du cycle et celle de l'oxygène-tampon.

La différence la plus nette est celle qui se manifeste dans l'hydrolyse des acétals. La liaison cyclohexoxy est très affaiblie par rapport à la liaison phényloxy. Cette dernière résiste très bien à l'action de SO^+H^2 à 5 o/o à l'ébullition ; pour éviter de rompre la première il faut descendre à une concentration de 1 o/o.

CHAPITRE IV

ACÉTALS ET ALDÉHYDES β -ALCOXYLÉS
DÉRIVANT DES ALCOOLS ARYLALIPHATIQUES

On a vu, dans le chapitre II, que les acétals β -oxy-aliphatiques étudiés pouvaient être facilement traités à l'ébullition par SO_3H^2 assez concentré (20 à 30 o/o), sans qu'il y ait rupture de la fonction éther-oxyde en β . Au contraire, le reste cyclohexyle, dans la même position, ne supporte pas l'action d'un acide à plus de 1 o/o. Que se passerait-il avec des alcools à poids moléculaire relativement élevé, mais où la plus grosse partie du reste alcoyle serait un noyau benzénique? Quelle serait l'influence de ce noyau, suivant que l'atome d'oxygène serait en α , en β ou plus loin; suivant aussi que le noyau serait ou non méthoxylé; suivant enfin que le reste arylalcoylé serait primaire, secondaire ou tertiaire?

Pour répondre à ces diverses questions, nous avons étudié les acétals et aldéhydes correspondant aux alcools benzylique et phényléthylique primaire; puis, à l'alcool benzylique, nous avons comparé, à ce point de vue, d'une part l'alcool anisique (ou *p*-méthoxylé) et d'autre part les alcools benzyliques monométhylé et diméthylé, c'est-à-dire secondaire et tertiaire. Enfin l'alcool hydratropique a été comparé à l'alcool phényléthylique primaire.

Un assez grand nombre d'alcools arylaliphatiques ont déjà été étudiés par S. Sabetay (¹), S. Sabetay et Mira (²), à savoir : les benzylique, β -phényléthylique et phénylpropylique. Nous avons repris les deux premiers pour en compléter l'étude et surtout préciser les conditions de l'hydrolyse de l'acétal.

(¹) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 45 (1929), 1161.

(²) S. SABETAY et D. MIRA, *C. R.*, 194 (1932), 617.

I. — ALCOOL BENZYLIQUE $C^6H^5 - CH^2OH$

L'oxyacétal correspondant a été obtenu par Sabetay et Mira, mais ils ne donnent que le point d'ébullition. L'aldéhyde a été décrit complètement, sauf l'étude de la semicarbazone. Nous nous sommes attaché d'abord à reproduire exactement les indications de Sabetay et Mira, tant pour la préparation que pour l'hydrolyse de l'acétal. Nous avons ensuite introduit les modifications qui nous ont permis de relever considérablement les rendements et de mieux fixer les constantes.

Phénylméthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane
(acétal de l'aldéhyde benzyl-oxy-acétique)



On a dissous la potasse (potasse en pastilles) dans un excès d'alcool benzylique à chaud. Puis, en présence de cuivre en poudre, on a introduit le bromacétal et chauffé 6 heures à reflux sur bain d'huile. A partir d'une molécule de bromacétal on a récupéré d'abord du bromacétal ($E_{14} = 64^0$) puis de l'alcool benzylique ($E_{14} = 94^0-96^0$) et enfin 40 g. d'oxyacétal ($E_{15} = 138^0-142^0$). Le rendement était ainsi déjà de 18 o/o (comme Sabetay et Mira). Il était cependant médiocre et le résultat n'était pas constant.

Nous avons alors essayé de faire le benzylate sodique au moyen du sodium pulvérisé au sein du toluène. Le rendement a été bien meilleur. On a isolé (à partir d'une molécule d'alcool) 101 g. d'oxyacétal : soit un rendement de 45 o/o. En opérant dans le xylène, ce qui permettait de chauffer plus haut, on obtint même un rendement de 50 o/o. Mais dans les deux cas, comme on avait fait l'attaque du sodium dans

un ballon en Pyrex, on précipita des eaux-mères une quantité notable de SiO_2 . Par ailleurs, l'examen ultérieur de la semicarbazone aldéhydique manifesta une hydrogénation sensible du noyau.

Revenant à la dissolution de la potasse dans l'alcool benzylique, on mit en œuvre une seule molécule de KOH réelle, dissoute dans le minimum d'alcool benzylique bouillant (216 g.), et sur le benzylate on fit agir 200 g. de bromacétal (soit une mol.). On récupéra 138 g. d'alcool et isola 69 g. d'oxyacétal, ce qui fait un rendement réel de 43 o/o.

Enfin nous avons préparé le benzylate sodique par la méthode de *déplacement*. On a dissous l'atome de sodium dans l'alcool éthylique, chassé l'excès d'alcool, ajouté l'alcool benzylique et chauffé au bain d'huile sous vide poussé. En outre, après addition du bromacétal et amorçage de la réaction, on a terminé à l'autoclave à 170° . Dans ces conditions, à partir de 108 g. d'alcool, 23 g. de Na et 200 g. de bromacétal, on a récupéré 50 g. d'alcool et isolé 85 g. d'oxy-acétal. Le rendement était de 70 o/o (4 fois plus qu'au début). Notons que dans ces divers essais, on a constamment trouvé dans les eaux-mères, une petite quantité d'acide benzoïque.

Constantes. — $E_{12} = 1430$, $d_4^{24,5} = 1,0020$, $n_D^{24,5} = 1,4875$, $R_D \text{ tr.} : 64,35$. Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}^3$: 63,56.

Dosage de OC^2H^5 . — Subst. : 0 g. 1530, $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$ 13,69 cm^3 , OC^2H^5 o/o tr. : 40,26. Calculé pour : $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}^3$: 40,17.

§ 2. — Phénylméthoxy-2-éthanal (aldéhyde benzyloxy-acétique)



Dans la note de Sabetay et Mira, ces auteurs avaient écrit : « L'acétal a été hydrolysé avec SO^4H^2 de 5 à 15 o/o. On a obtenu l'aldéhyde avec de faibles rendements et on a coupé la fonction éther-oxyde — O —. Il s'est formé de l'alcool benzylique qui a été identifié... ».

Instruit par cette constatation et par les résultats obtenus avec les cyclohexoxyacétals, nous avons immédiatement fait deux essais avec SO^4H^2 à 2 o/o, puis 1 o/o.

Dans un *premier essai*, 20 g. d'oxyacétal ont été traités par 100 cm³ SO^4H^2 à 2 o/o et 30 cm³ $\text{CH}^3 - \text{COOH}$. L'ébullition a duré 1 h. 1/2. On a recueilli 6 g. d'aldéhyde : soit un rendement de 46 o/o. L'hydrolyse n'était pas très complète, mais il n'y a pas eu de coupure.

Un *deuxième essai* a été fait, dans les mêmes conditions, avec de l'acide à 1 o/o. Nous avons isolé 8 g. d'aldéhyde, le rendement étant porté à 61 o/o.

La *semicarbazone* fond à 119° (1) (Maquenne). A ce propos, nous devons observer que la semicarbazone, obtenue à partir de l'acétal préparé au moyen du Na en poudre dans le xylène, fondait, après plusieurs recristallisations, à 117° seulement, ce qui est dû à la présence de produits d'hydrogénation du noyau.

Constantes de l'aldéhyde. — $E_{41} = 109^0\text{--}111^0$, $d_4^{18} = 1.1107$, $n_D^{18} = 1.5345$, $R_D \text{ tr.} : 42,00$. Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{10}\text{O}^2$: 41,81.

Cet aldéhyde agit instantanément sur le réactif de Schiff, réduit le Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, etc.

La semicarbazone cristallise très bien par dissolution dans l'eau bouillante, mais la solubilité à froid est encore sensible et entraîne des pertes. On a en effet :

$$S^{100} = 4,78, \quad S^{17} = 0,246 \quad \text{d'où} \quad : \quad \frac{S^{100}}{S^{17}} = 19,5.$$

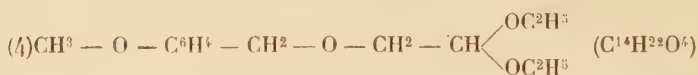
Analyse de la semicarbazone (Veibel). — Subst. : 0 g. 1510, SO^4H^2 N/10, 7,51 cm³. D'où : N o/o tr. : 6,96. Calculé pour 1N : 6,76.

(1) S. SABETAY et D. MIRA donnent $F. = 118^0$,

II. — ALCOOL ANISIQUE $\text{CH}_3\text{O}(4)\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2\text{OH}(1)$

L'alcool anisique est de tous points comparable à l'alcool benzylique, sauf toutefois la présence du reste méthoxy en para, qui imprime à la molécule une physionomie toute particulière, aussi bien au point de vue odeur, qu'au point de vue des propriétés chimiques.

§ 2. — Anisyl-oxy-2-diéthoxy-1.1-éthane (acétal de l'aldéhyde anisyl-oxy-acétique)



Alors que nous n'avions pas encore eu la preuve de l'hydrogénation du noyau de l'alcool benzylique, quand on en faisait l'alcoolate par dissolution de Na en poudre, nous avons mis en route un *essai* analogue sur l'alcool anisique. A partir de 138 g. (1 mol.) nous avons isolé 100 g. d'oxyacétal, ce qui faisait un rendement de 42 o/o. Le point d'ébullition était $E_{16} = 177^\circ - 178^\circ$, presque tout passant à 178° . On trouvait comme *constantes* : $d_4^{21} = 1,063$ et $n_D^{21} = 1,4897$.

Un *deuxième essai* fut effectué en dissolvant la potasse dans l'alcool anisique en excès, le bromacétal étant introduit après que l'eau et l'alcool en excès eussent été chassés par distillation. Toutes les constantes : point d'ébullition, densité, indice de réfraction, étaient manifestement un peu plus élevés.

Pour confirmer ce résultat sur une quantité plus grande, on fit un *troisième essai* en sodant l'alcool anisique par *déplacement* et en terminant la réaction à l'autoclave. Le sodium (11 g. 5) fut donc dissous au préalable dans l'alcool éthylique, puis, après addition de l'alcool anisique (70 g.), l'alcool

éthylrique fut chassé sous bon vide et en chauffant au bain d'huile. On fit alors agir le bromacétal (110 g. au lieu de 100) et termina à l'autoclave (3 heures à 180°); après traitement ordinaire, on récupéra 36 g. d'alcool anisique et isola 55 g. d'oxy-acétal. Dans les eaux-mères, l'acide chlorhydrique à 10 o/o précipita 10 g. d'un corps solide, qui, par fusion mélangée, fut identifié avec l'*acide anisique* F. = 183°-184°, car il ne donna pas de dépression. Il y avait donc eu oxydation partielle de l'alcool anisique dans les conditions de la réaction. Nous avons déjà noté un phénomène du même genre dans le cas de l'alcool benzylique, mais il est deux ou trois fois plus marqué dans le cas de l'alcool anisique, la molécule étant sans doute plus oxydable à cause du groupe méthoxy en para ⁽¹⁾. Quoi qu'il en soit, si l'on tient compte du seul alcool récupéré, le rendement s'établit à 88 o/o, ce qui montre, par un exemple décisif, l'influence du traitement à l'autoclave.

Il est intéressant de comparer les *constantes* de l'anisyl-oxy-acétal obtenu par cette dernière voie, et par conséquent exempt de tout produit d'hydrogénation du noyau, avec celles du premier essai.

	Formation de l'alcoolate sodé	
	Par déplacement	Par dissolution directe de Na
E ₄₆	179° (181° corr.)	178°
d_4^{21}	1,0398	1,0363
n_D^{21}	1,4920	1,4897
R _D	tr. 70,30, calc. 69,82	tr. 70,82

Dosage de OC².H⁵. — Nous nous trouvons ici en présence

(1) On sait en effet déjà que l'alcool anisique s'oxyde rapidement sous l'action de la potasse à température élevée

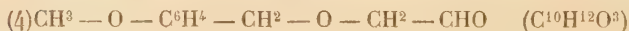
d'un cas particulier, à cause de l'existence du groupe *méthoxy* sur le noyau. Quoiqu'il soit bien connu que ce groupe subit la coupure de Zeisel, nous avons fait un essai préalable sur notre alcool anisique. Pour prévenir toute erreur d'interprétation, nous nous sommes assujéti à opérer de la même manière avec l'alcool et avec l'acétal. A partir de 0 g. 2842 d'alcool anisique, on trouva pour OCH^3 : 22,31 o/o. Le calcul donne 22,46. Le résultat était clair : la méthode est valable.

Il fallait encore être en garde contre une autre éventualité. Il n'était pas impossible *a priori* qu'en milieu sodique et à chaud il se fit un échange entre les groupes *méthoxy* et *éthoxy*. Pour plus de sécurité, nous avons d'abord fait le dosage suivant Zeisel, puis nous avons recoupé les résultats par une combustion. Il y a concordance parfaite.

Dosage (Zeisel). — Subst. 0 g. 1864 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 22 cm^3 24 ; $(2\text{OC}^2\text{H}^5 + \text{OCH}^3)$ o/o tr. : 48,11. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}\text{O}^4$: 48,01.

Analyse (Liebig). — Subst. 0 g. 1871 ; CO^2 : 0 g. 4525 ; H^2O : 0 g. 1463. D'où : C o/o tr. : 65,95. Calculé : 66,14 ; H. o/o tr. : 8,68. Calculé : 8,66.

§ 2. — Anisyl-oxy-éthanal (aldéhyde anisyl-oxy-acétique).



Nous pensions que l'hydrolyse de l'acétal anisique se ferait dans les mêmes conditions que celles de l'acétal benzylique. On va voir que la présence du reste méthoxy modifie profondément la marche de la réaction.

Un *premier essai* est fait à partir de 40 g. d'oxyacétal avec SO^4H^2 à 1 o/o. On a chauffé à l'ébullition pendant 1 h. 30. On n'a pas obtenu d'aldéhyde. A la distillation on a recueilli 5 g. d'alcool anisique, que l'on a identifié par oxydation permanganique, c'est-à-dire sous forme d'acide anisique⁽¹⁾ :

(1) MULLIKEN. *Identification of pure organic compounds*, I, 157.

F. = 181° (par fusion mélangée, pas de dépression). Le reste est un liquide épais, non distillable.

Un *deuxième essai* a été fait sur 15 g. d'oxyacétal, que l'on a traité à l'ébullition, pendant 10 minutes, avec SO^4H^2 à 2 o/o. Il a permis d'isoler environ 3 g. 5 d'alcool anisique et 5 g. 8 d'acétal récupéré. Le reste est résinifié comme ci-dessus.

Un *troisième essai* utilise SO^4H^2 à 4 o/o. Ebullition : 10 minutes. Cette fois on isole 1 g. d'aldéhyde. Mais le reste est résinifié.

Un *quatrième essai* utilise SO^4H^2 à 5 o/o. On chauffe un peu moins haut, soit sur bain-marie, mais pendant 2 heures. On isole 5 g. d'alcool anisique ; le reste est résinifié.

Un *cinquième essai* utilise encore SO^4H^2 à 5 o/o. On chauffe à l'ébullition, mais pendant 45 minutes seulement. Cette fois, après avoir recueilli 4 g. d'alcool anisique, on isole 1 g. d'aldéhyde. Le reste est résinifié.

Enfin un *sixième essai* est fait sur 10 g. d'oxyacétal avec ClH à 2 o/o. Tout est résinifié.

Conclusion : seul l'acide sulfurique, assez concentré relativement, soit 4 et 5 o/o, a permis de recueillir une faible quantité d'aldéhyde, à la condition toutefois de modérer le chauffage en intensité et en durée. L'acétal oxyanisique est particulièrement difficile à hydrolyser et il semble bien que le reste β -alcoylé se coupe ici plus facilement que les restes éthoxyacétaliques.

Les 2 g. d'aldéhyde ont été soumis à la distillation. La portion de cœur a servi à prendre les constantes. La densité a été déterminée avec un pycnomètre de 0 cm³ 8 de capacité. L'aldéhyde donne facilement une semicarbazone, cristallisable dans l'alcool éthylique et fondant à 160° - $160^{\circ}5$ (Maquenne).

Constantes de l'aldéhyde. — $E_{15} = 157^{\circ}$ 160° , $d_4^{21} = 1,1116$, $n_D^{21} = 1,5119$, R_D tr. : 48,60. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^3$: 48,07.

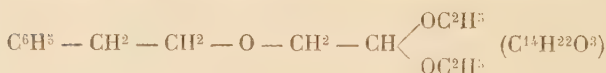
Analyse de la semicarbazone (Veibel). — Subst. 0 g. 1731; $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{N}/10$: 7 cm³ 42. D'où N o/o tr. : 6,00. Calculé pour 1N : 5,90.

III. — PHÉNYL-2-ÉTHANOL (ALCOOL PHÉNYLÉTHYLIQUE PRIMAIRE)



L'alcool phényléthylique primaire, où le reste phényle est plus éloigné de la fonction alcool que dans l'alcool benzylique, devra donner un acétal beaucoup plus comparable à ceux des alcools aliphatiques. L'expérience prouve qu'il en est bien ainsi, encore que la concentration de l'acide sulfurique doive être plus faible que pour les acétals des alcools aliphatiques étudiés plus haut, même quand on passe à l'alcool β -phényléthylique α -méthylé ou alcool hydratropique.

§ 1. — Phényl-2₂-éthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane (acétal de l'aldéhyde β -phényléthoxy-acétique).



Sabetay et Mira ⁽¹⁾ avaient déjà préparé cet acétal et donné E et n_D .

A partir de 70 g. d'alcool phényléthylique primaire et 12 g. de sodium, on a préparé le dérivé sodé par *déplacement*, par l'intermédiaire de l'alcool éthylique, qu'on a chassé ensuite. Sur l'alcoolate, en présence de cuivre, on a fait agir 120 g. de bromacétal et terminé la réaction à l'autoclave. Après traitement ordinaire, on a récupéré, par distillation, 35 g. d'alcool et isolé 50 g. d'oxyacétal.

(¹) S. SABETAY et D. MIRA. *C. R.*, 194 (1932), 617.

Le rendement brut est ainsi de 37 o/o, mais le rendement réel s'élève à 73 o/o (Sabetay et Mira, n'opérant pas à l'autoclave, avaient eu un rendement de 18 o/o).

Constantes. — $E_3 = 1260-1280$, $d_4^{25} = 0,9785$, $n_D^{25} = 1,4770$, R_D tr. : 68,73. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^3$ 68,18.

Dosage de OC^2H^3 (Zeisel). — Subst. 0 g. 2423 ; NO^3Ag N/10 : 20 cm^3 42 ; OC^2H^3 o/o tr. : 37,92. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^3$: 37,81.

§ 2. — Phényl-2₂-éthoxy-2-éthanal (aldéhyde β -phényléthoxy-acétique)



L'hydrolyse a été effectuée avec SO^4H^2 à 7 o/o. A partir de 23 g. d'oxy-acétal, 100 cm^3 SO^4H^2 à 7 o/o et 25 cm^3 $CH^3 - COOH$, et après chauffage à l'ébullition, en milieu CO^2 , pendant 15 minutes, l'opération a été arrêtée. Par distillation on a isolé 9 g. d'aldéhyde. Le reste était résinifié et on n'a pas récupéré d'alcool. Le rendement est de 60 o/o. Il est donc plus faible qu'avec un alcool aliphatique primaire de poids moléculaire équivalent.

L'aldéhyde agit instantanément sur le réactif de Schiff, réduit la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, etc.

La *semicarbazone* est très soluble dans l'alcool même à froid. On l'a précipitée de sa solution alcoolique par addition d'eau. Elle fond à 88°-88°5 (Maquenne) ⁽¹⁾.

Constantes de l'aldéhyde. — $E_{15} = 1200-1220$, $d_4^{24} = 1,0680$, $n_D^{24} = 1,5216$, R_D tr. : 46,80. Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2$: 46,43.

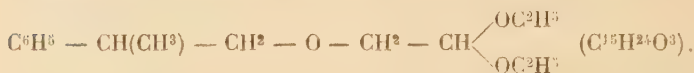
Analyse de la semicarbazone (Veibel). — Subst. 0 g. 1466 ; SO^4H^2 N/10 : 6 cm^3 88. D'où : N o/o tr. : 6,57. Calculé pour 1 N : 6,33.

⁽¹⁾ SABETAY et MIRA ont donné pour l'aldéhyde : $E_{13} = 1190-1210$, $d^{23} = 1,0690$, $n_D^{49} = 1,5238$, et pour la semicarbazone : F. = 88°.

IV. — PHÉNYL-2-PROPANOL (ALCOOL HYDRATROPIQUE)



L'étude de cet alcool, par comparaison avec le précédent devait mettre en évidence le rôle du reste méthyle en α . Comme on le verra cette influence est faible, tout se passe comme avec l'alcool β -phényléthylique primaire sauf que la concentration en SO^4H^2 pour l'hydrolyse de l'acétal a pu être abaissée à 5 o/o.

§ 1. — Phényl-2₂-propoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane
(acétal de l'aldéhyde β -phényl β -méthyl-éthoxy-acétique)

Comme précédemment, on a fait l'alcoolate par *déplacement*. On a mis en œuvre 68 g. d'alcool (1/2 mol.), 11 g. 5 de Na et 110 g. (au lieu de 98,5) de bromacétal. On a récupéré 27 g. d'alcool et isolé 55 g. d'oxy-acétal. Le rendement brut est ainsi de 43 o/o, mais le rendement réel s'élève à 72 o/o.

Constantes. — $E_D = 130^0-132^0$, $d_4^{25} = 0,9831$, $n_D^{25} = 1,4750$, R_D tr. : 72,17. Calculé pour $C^{15}H^{24}O^3$: 72,80.

Dosage de OC^2H^5 (Zeisel). — Subst. 0 g. 1740; NO^3Ag N/10 : 13 cm³ 89; OC^2H^5 o/o tr. : 35,92. Calculé pour $C^{15}H^{24}O^3$: 35,71.

§ 2. — Phényl-2₂-propoxy-2-éthanal
(aldéhyde β -phényl β -méthyl-éthoxy-acétique)

L'hydrolyse a été faite avec SO^4H^2 à 5 o/o. A partir de 15 g. d'oxy-acétal, 80 cm³ SO^4H^2 à 5 o/o et 15

$\text{CH}^3 - \text{COOH}$, après ébullition de 15 minutes dans un courant de CO^2 , on a obtenu 10 g. 5 de liquide, qui, fractionné, a fourni 8 g. d'aldéhyde. Le résidu était résinifié.

Le rendement en aldéhyde s'élève ainsi à 76 o/o. L'aldéhyde agit instantanément sur le réactif de Schiff, réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent.

La semicarbazone fond à 89^0-89^05 (Maquenne) ⁽¹⁾.

Constantes de l'aldéhyde. — $E_{16} = 134^0-136^0$, $d_4^{21} = 1,0540$, $n_D^{24} = 1,5200$, R_D tr. : 51,34. Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{14}\text{O}^2$: 51,05.

Analyse de la semicarbazone (Veibel). — Subst. 0 g. 1594 ; SO^3H^2 N/10 : 7,16. D'où : N o/o tr. : 6,28. Calculé pour 1N : 5,95.

CHAPITRE V

INFLUENCE DU DEGRÉ DE LA FONCTION ALCOOL

L'étude de l'octanol-2 nous a déjà montré que le degré de la fonction alcool exerçait une influence, en diminuant la facilité de formation de l'oxy-acétal et en rendant moins complète l'hydrolyse de cet acétal, encore que le rendement réel en aldéhyde soit resté du même ordre de grandeur.

Nous nous sommes proposé de contrôler cette influence plus complètement dans un cas particulier celui de l'alcool benzylique et de ses deux dérivés : mono et diméthylé. Dans

les trois cas, le groupe alcool >C(OH) est fixé sur un reste phényle, dont l'influence sera constante, seul le degré sera modifié. L'alcool benzylique a été étudié plus haut. Nous

(1) Ce point de fusion est le même à peu près que celui de la semicarbazone de l'homologue inférieur, ou aldéhyde β -phényléthoxy-acétique. Mais, par fusion mélangée, il y a une dépression de 20^0 .

nous arrêterons ici à l'alcool secondaire homologue monométhylé : phényl-1-éthanol-1 (phénylméthylcarbinol) et à l'alcool tertiaire (ou diméthylé) phényl-2-propanol-2 (phényldiméthylcarbinol).

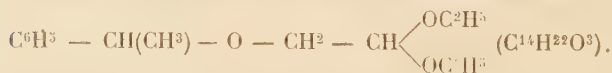
Une deuxième série pouvait être étudiée portant sur l'alcool phényléthylique primaire et ses homologues mono et diméthylé. L'alcool phényléthylique primaire a été étudié à sa place propre. Nous n'avons retenu ici que l'homologue tertiaire, ou phényl-1-méthyl-2-propanol-2 (diméthylbenzylcarbinol) qui nous offrait un deuxième exemple d'alcool tertiaire, différant du phényldiméthylcarbinol en ce que le reste fonctionnel >C(OH) y est plus éloigné du reste phényle et, partant, peut-être moins fragile.

I. — PHÉNYL-1-ÉTHANOL-1 (ALCOOL α -PHÉNYLÉTHYLIQUE)



Cet alcool peut évidemment être considéré comme un alcool benzylique, monométhylé dans la chaîne. Il devra donc se comparer à la fois à l'alcool benzylique et à l'octanol-2. Comme le second, c'est un alcool secondaire, mais le deuxième substituant, au lieu d'être un reste hexyle, est un reste phényle. Il y a lieu de penser que les deux influences s'ajouteront pour rendre plus fragile la liaison éther-oxyde de l'oxyacétal.

§ 1. — Méthyl-2,1-phényl-2,1-méthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane (acétal de l'aldéhyde α -phényléthoxyacétique)



L'alcoolate a été fait par la *méthode de déplacement*. On

est parti de 60 g. (1/2 mol.) d'alcool, 11 g. 5 de sodium et 100 g. de bromacétal.

La réaction amorcée a été terminée à l'autoclave à 180° pendant 3 heures. Après traitement ordinaire, on a récupéré 32 g. d'alcool ($E_{23} = 103^0-106^0$) et isolé 40 g. d'acétal. Dans ces conditions le rendement brut est de 34 o/o, mais le rendement réel est de 72 o/o. La condensation est incomplète, comme dans le cas de l'octanol-2.

Notons que dans les eaux-mères ClH à 10 o/o précipite 6 g. d'acide benzoïque, identifié par fusion mélangée. Cette dégradation par oxydation a déjà été notée ci-dessus dans le cas des alcools benzylique et anisique.

Constantes de l'acétal. — $E_{15} = 138^0-140^0$, $d_4^{22.5} = 0,9772$, $n_D^{22.5} = 1,4671$, R_D tr. : 67,60. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^3$: 68,18.

Dosage de OC^2H^5 . — Subst. 0 g. 2597 ; NO^3Ag N/10 : 22 cm³ 01 ; OC^2H^5 o/o tr. : 38,01. Calculé pour $C^{14}H^{22}O^3$: 37,81.

§ 2. — Essais d'hydrolyse de l'oxyacétal.

Nous devons nous contenter de ce titre qui correspond au résultat négatif de nos essais pour obtenir l'aldéhyde.

Par analogie avec l'acétal dérivé de l'alcool benzylique nous avons, dans un *premier essai*, essayé SO^4H^2 à 1 o/o. A partir de 33 g. d'acétal, 150 cm³ SO^4H^2 à 1 o/o et 45 cm³ $CH^3 - COOH$, nous avons chauffé à reflux dans un courant de CO^2 , pendant 1 h. 45. Après traitement ordinaire, nous avons isolé une seule portion, soit 10 g. d'alcool α -phényl-éthylque. Tout le reste était résinifié. Nous dirons plus bas comment nous avons identifié l'acool.

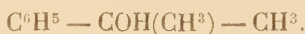
Dans un *deuxième essai*, nous avons opéré sur 10 g. d'acétal, 100 cm³ SO^4H^2 à 1 o/o encore et 15 cm³ CH^3COOH . Mais nous avons réduit le temps de chauffage à 20 minutes, espérant prévenir ainsi la résinification. Le résultat a été absolument du même ordre. On n'a isolé que de l'alcool

α -phényléthylrique, et dans les mêmes proportions, soit 3 g. ou 0,3 de l'alcool mis en œuvre.

Un *troisième essai* a été tenté, avec SO^4H^2 à 0,5 o/o. On a chauffé pendant une heure. A partir de 10 g. d'acétal, on a isolé 4 g. d'alcool α -phényléthylrique ⁽¹⁾; le reste étant résinifié.

Donc même; avec SO^4H^2 à 0,5 o/o, on hydrolyse, au moins partiellement, l'oxyacétal correspondant à l'alcool α -phényléthylrique, et l'on n'obtient même pas des traces de l'aldéhyde attendu.

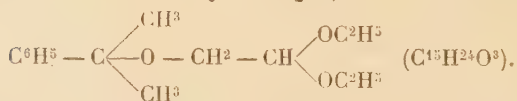
II. — PHÉNYL-2-PROPANOL-2 (PHÉNYL-DIMÉTHYL-CARBINOL)



Si l'éther-oxyde dérivant d'un alcool secondaire phénylé se laisse si facilement couper qu'on ne puisse isoler l'aldéhyde correspondant, il apparaissait comme inévitable que l'éther-oxyde dérivant de l'alcool tertiaire du même type ne pourrait avoir qu'une fragilité encore accrue.

Pour le contrôler nous avons dû préparer le phényl-2-propanol-2. Nous avons donc eu recours à la méthode bien connue qui consiste à condenser $\text{C}^6\text{H}^5\text{MgBr}$ avec l'acétone. Le rendement en alcool tertiaire a été de 61 o/o.

§ 1. — Diméthyl-2,1,-phényl-2-méthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane (acétal de l'aldéhyde diméthyl-phényl-oxy-acétique).



⁽¹⁾ L'identification du phényl-1-éthanol-1 se fait par l'intermédiaire de la déshydratation acide bien connue qui produit de l'eau et du styrolène. Le styrolène, décanté et séché, est traité par le brome et le dérivé dibromé $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CHBr} - \text{CH}^2\text{Br}$, F. = 73, est identifié par fusion mélangée.

L'alcool tertiaire ($E_{15} = 97^0-99^0$) a été sodé par *déplacement*. Les essais faits auparavant pour soder l'homologue supérieur (v. ci-dessous) nous ont déterminé à utiliser pour cela l'éthylate de sodium.

A partir de 68 g. de notre alcool tertiaire (0,5 mol.), 11 g. 5 Na et 110 g. (au lieu de 99) de bromacétal, nous avons récupéré 47 g. d'alcool tertiaire et isolé 10 g. d'acétal. Le rendement brut est ainsi de 80/o. Mais le rendement réel n'est plus que de 260/o. Il est donc encore beaucoup moins élevé qu'avec l'alcool secondaire correspondant. Dans les eaux-mères, on a précipité 0 g. 8 d'acide benzoïque, identifié par son point de fusion ($F. = 120^0$). Ici encore il y a eu dégradation par oxydation.

Constantes de l'oxy-acétal. — $E_{16} = 150^0-152^0$, $d_4^{20} = 0,9756$, $n_D^{20} = 1,4780$, R_D tr. : 73,11. Calculé pour $C^{15}H^{24}O^3$: 72,80.

Dosage de OC^2H^5 . — Subst. 0 g. 1422; NO^3Ag N/10 : 11,25 cm^3 ; OC^2H^5 0/o tr. : 35,60. Calculé pour $C^{15}H^{24}O^3$: 35,71.

§ 2. — Essai d'hydrolyse de l'oxy-acétal.

L'essai a été fait sur 5 g. d'oxy-acétal, en présence de 100 cm^3 SO^4H^2 à 10/o et 10 cm^3 CH^3COOH . On a maintenu à l'ébullition pendant une heure, dans un courant de CO^2 . Après traitement ordinaire, on a récupéré 2 g. d'alcool ($E_{14} = 96^0-99^0$), ce qui correspond à 760/o de l'alcool mis en œuvre sous forme d'acétal. Il n'y a pas eu de trace d'aldéhyde. En effet, le liquide récupéré ainsi est sans action sur le réactif de Schiff, il ne donne pas de semicarbazone, etc.

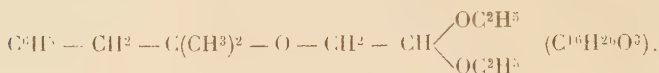
III. — PHÉNYL-1-MÉTHYL-2-PROPANOL-2 (BENZYL DIMÉTHYLCARBINOL)



Cet alcool a été préparé comme le précédent, sauf qu'on a

condensé, avec l'acétone, $C^6H^5 - CH^2 - MgBr$ au lieu de l'homologue inférieur. On l'a obtenu avec un rendement de 69 o/o. Il passait à 110°-113° sous 22 mm.

§ 1 — Diméthyl-2,2-phényl-2-éthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane (acétal de l'aldéhyde diméthylbenzyloxy-acétique)



Pour préparer le dérivé sodé de cet alcool, nous avons d'abord essayé de faire l'alcoolate d'un alcool tertiaire à bas poids moléculaire. A cette fin, nous avons d'abord préparé le méthyl-2-propanol-2, en condensant CH^3MgI avec l'acétone. Puis on a fait tomber cet alcool goutte à goutte sur du sodium pulvérisé au sein du toluène. Après quoi, le toluène a été chassé et l'alcool tertiaire à soder introduit. On a chauffé sous pression réduite pour déplacer le méthyl-2-propanol-2. Il est probable que dans ces conditions le déplacement ne se fait pas, car après traitement ordinaire par le brom-acétal on n'a pas obtenu d'oxy-acétal et le benzyldiméthyl-carbinol a été récupéré presque intégralement.

Avec un alcool secondaire — propanol-2 — même insuccès. On a récupéré 27 g. de benzyldiméthyl-carbinol sur 30 g. mis en œuvre.

Enfin, en faisant d'abord l'éthylate de sodium, nous avons eu un résultat assez satisfaisant. A partir de 50 g. de benzyldiméthyl-carbinol, 11 g. de Na et 100 g. de bromacétal, nous avons récupéré 28 g. d'alcool tertiaire et isolé 9 g. de l'oxy-acétal attendu. Rendement brut 10 o/o, rendement réel 23 o/o, ce qui est tout à fait du même ordre de grandeur que pour l'homologue tertiaire inférieur.

Dans les eaux-mères, on a précipité 1 g. d'acide benzoïque, caractérisé par son point de fusion $F. = 120^\circ$.

Constantes de l'oxy-acétal. — $E_2 = 115^0\text{--}118^0$, $d_4^{24} = 0,9730$, $n_D^{24} = 1,4775$, R_D tr. : 77,32. Calculé pour $C^{16}H^{26}O^3$: 77,41.

Dosage de OC^2H^3 . — Subst. 0 g. 1340; NO^3Ag N/10 : 10 cm^3 ; OC^2H^3 o/o tr. : 33,58. Calculé pour $C^{16}H^{26}O^3$: 33,83.

§ 2. — Essai d'hydrolyse de l'oxy-acétal.

L'hydrolyse a été faite avec SO^4H^2 à 0,5 o/o. Elle a porté sur 5 g., dans les conditions ordinaires. Au bout de 15 minutes, on a arrêté le chauffage à cause d'un brunissement accusé de l'huile libérée. Finalement on a recueilli, à $110^0\text{--}115^0$ sous 20 mm., 1 g. 5 de diméthylbenzylcarbinol qui ne réagissait pas sur le réactif de Schiff, ni sur le mélange de Zelinsky. Le reste était résinifié. Donc, il n'y a pas eu de trace de semicarbazone. Il y avait eu coupure de la fonction éther-oxyde en β , et non des éthoxyacétaliques. Cet oxy-acétal d'alcool tertiaire se comporte exactement comme celui de l'homologue inférieur secondaire bien que le groupe fonctionnel soit plus éloigné du reste phényle.

..

Le tableau ci-dessous fera mieux ressortir l'influence du degré de la fonction alcool, introduite en β , dans les oxy-acétals que nous venons d'étudier.

On voit, par ce tableau, que les alcools secondaires se condensent un peu moins facilement que les primaires, puisqu'on récupère relativement un peu plus d'alcool de départ. Mais la différence n'est pas très grande. En revanche, la condensation des alcools tertiaires est, dans les mêmes conditions, beaucoup moins complète.

Alcools	Rendement brut	Rendement réel
<i>Alcools primaires</i>		
Alcool benzylique : $C^6H^5 - CH^2OH$	0/0 37,5	0/0 70
Octanol primaire : $CH^3 - (CH^2)^6 - CH^2OH$. . .	38	73,5
<i>Alcools secondaires</i>		
Alcool α -phényléthylique : $C^6H^5 - CH(OH) - CH^3$.	34	72
Octanol secondaire : $CH^3 - (CH^2)^5 - CHOH - CH^3$	34	72
<i>Alcools tertiaires</i>		
Diméthylphénylcarbinol : $C^6H^5 - C \begin{matrix} \swarrow CH^3 \\ \rightarrow OH \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$	8	26
Diméthylbenzylcarbinol : $C^6H^5 - CH^2 - C \begin{matrix} \swarrow CH^3 \\ \rightarrow OH \\ \searrow CH^3 \end{matrix}$	10	23

CHAPITRE VI

HYDROLYSE DE CERTAINS ÉTHERS-OXYDES
ARYLALIPHATIQUES

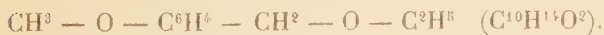
On a vu plus haut que les oxy-acétals correspondant à l'alcool anisique, au phénylméthylcarbinol, au phényldiméthylcarbinol et au benzyldiméthylcarbinol n'ont pas donné l'aldéhyde correspondant, mais que la coupure s'est faite à l'oxygène non acétalique. Cette fonction éther oxyde est donc d'une sensibilité extrême à l'hydrolyse acide, puisqu'elle n'a pas résisté à l'action de SO^4H^2 à 1 ou même à 0,5 o/o, alors

que la fonction acétal ne semble pas avoir été touchée, puisqu'on n'a pas décelé d'aldéhyde, la concentration en acide étant pour cela trop faible. Dans le plus grand nombre des cas cités, l'alcool de départ est tertiaire, et par conséquent le carbone qui porte la fonction éther-oxyde est tertiaire, mais cet argument n'est pas suffisant, puisque le premier est primaire. Mais pour celui-ci il y a une autre particularité qui intervient sans doute dans le même sens, c'est la présence du reste méthoxy en para puisque l'acétal oxy-benzyl-ique, qui ne diffère de l'acétal anisyl-ique que par l'absence de ce reste, offre une solidité beaucoup plus grande.

Un moyen s'offrait à nous de voir si en effet c'était bien la nature du reste alcoxy, fixé en β par rapport à la fonction acétal, qui provoquait cette fragilité de la fonction éther-oxyde, c'était de tenter l'hydrolyse des éthers-oxydes simples des alcools en question et de voir s'ils s'hydrolyseraient avec un acide sulfurique aussi étendu, pour libérer l'alcool de départ.

La difficulté de préparation des éthers-oxydes correspondants aux alcools tertiaires, que nous n'avons pu surmonter jusqu'à présent, nous a obligé à nous limiter aux deux premiers, à savoir : le dérivé éthoxylé de l'alcool anisique et celui du phényl-1-éthanol-1 ou phénylméthylcarbinol.

I. — ANISYL-OXY-ÉTHANE (OXYDE D'ÉTHYLE ET ANISYLE)



§ 1. — Préparation.

Cet éther-oxyde a été obtenu par Späth ⁽¹⁾. Il faisait agir le *p*-iodanisol sur le formal diéthylique, en chauffant à reflux pendant 14 heures. Il accuse un rendement de 14 o/o.

(1) E. SPÄTH, *Monats.*, 35 (1914), 330.

Nous avons procédé autrement, à partir du chlorure d'anisyle. Ce corps avait déjà été obtenu, notamment par l'action de Cl^{P} sur l'alcool anisique. Pour nous, nous avons fait agir SOCl_2 sur l'alcool anisique, en présence de diéthylaniline. Dans ces conditions la réaction se fait très bien. A partir de 14 g. d'alcool ($1/10^{\circ}$ de mol.), nous avons obtenu 12 g. de chlorure.

Ces 12 g. de chlorure ont été traités par un excès notable (2 fois) d'éthylate de sodium sec. On a chauffé à l'autoclave pendant 5 heures à 160° - 170° , puis, l'aspect de la masse laissant croire que la réaction était incomplète, on a chauffé de nouveau pendant 3 heures à 200° .

L'aspect n'ayant pas changé, on a traité par l'eau acidulée par ClH et épuisé à l'éther. L'éther, séché sur $\text{SO}^{\text{I}}\text{Na}^2$, a été chassé et le liquide restant distillé. A part quelques gouttes de têtes et le résidu inévitable de la distillation, tout a passé à 115° - 117° sous 14 mm. (Späth donne : $E_{44} = 111^{\circ}$ - 113° , ce qui est en parfait accord). On a recueilli 10 g. de produit pur, ce qui correspond à un rendement de 78 o/o.

Constantes de l'oxyde mixte d'éthyle et d'anisyle. — $E_{44} = 115^{\circ}$ - 117° , $d_4^{18} = 1,0181$, $n_D^{18} = 1,5051$, R_D tr. : 48,37. Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{O}^2 \sqrt{3}$: 48,06.

Dosage de $\text{OCH}^3 + \text{OC}^2\text{H}^3$ (Zeisel). — Subst. : 0 g. 1814 ; $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 21 cm^3 75. D'où : tr. : 45,56. Calculé pour $\text{OCH}^3 + \text{OC}^2\text{H}^3$: 45,78.

§ 1. — Hydrolyse.

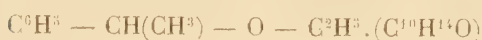
N'ayant pas de fonction aldéhyde à protéger, nous avons essayé l'hydrolyse directement avec $\text{SO}^{\text{I}}\text{H}^2$ à 5 o/o et chauffé à reflux pendant 45 minutes. A partir de 6 g. d'éther oxyde, on a isolé, après traitement ordinaire, 1 g. de liquide distillant de 135° à 140° sous 15 mm. C'est de l'alcool anisique, comme on le vérifie par oxydation permanganique et fusion

mélangée avec l'acide anisique. Le résidu, soit 4 g. 5, était une masse visqueuse, indistillable.

Conclusion : l'éther mixte d'éthyle et d'anisyle s'hydrolyse comme l'éther acétalique et libère sensiblement la même proportion d'alcool anisique.

II. ETHOXY-1-PHÉNYL-1-ÉTHANE

(Éther mixte d'éthyle et d' α -phényléthyle)



§ 1. — Préparation de l'éther-oxyde.

Cet éther est connu. Il a été préparé par des voies diverses par Thorpe ⁽¹⁾, Schramm ⁽²⁾, Tchitchibabine et Jelagsin ⁽³⁾. Pour nous, nous l'avons préparé à partir du phényl-1-éthanol (phényl-méthylcarbinol), que nous avons sodé par NH^2Na . Sur le dérivé sodé nous avons fait agir IC^2H^5 , à l'autoclave, à 160° pendant 3 heures. Schramm donne $E_{11} = 67^0\text{-}69^0$. Nous avons trouvé $E_{15} = 70^0\text{-}71^0$.

§ 2. — Hydrolyse.

Étant donné qu'avec l'oxy-acétal correspondant nous avons dû abaisser la concentration en SO^4H^2 à 1 et même à 0,5 o/o, nous avons employé ici un acide à 1 o/o. À partir de 10 g. d'éther-oxyde, 100 cm³ SO^4H^2 à 1 o/o et 15 cm³ CH^3COOH , après chauffage à reflux pendant 1 h. 45, nous avons, après traitement ordinaire, récupéré 5 g. d'éther non hydrolysé, puis isolé 3 g. d'un liquide passant à 105^0 sous 25 mm. Le point d'ébullition indique que c'est bien l'alcool

⁽¹⁾ T. E. THORPE, *Jahrs. Forsch. Chem.* (1839), 418.

⁽²⁾ J. SCHRAMM, *Ber.*, 26 (1893), 1710.

⁽³⁾ A. E. TCHITCHIBABINE et JELAGSIN, *Ber.*, 47 (1914), 1849.

α -phényl-éthylque. On le vérifie par déshydratation phosphorique, qui nous fournit du styrolène, identifié finalement à l'état de dérivé dibromé, $F. = 73^0$ (Maquenne).

L'hydrolyse, même avec SO^4H^2 à 1 o/o, est très poussée, car si le rendement brut en alcool libéré est de 37 o/o, le rendement réel, compte tenu de l'éther récupéré, est de 60 o/o.

*
..

Des faits qui précèdent, il faut conclure que le fait que les oxy-acétals, qui nous occupent dans ce chapitre, se coupent très facilement, par hydrolyse acide, pour libérer l'alcool générateur, n'est pas une anomalie attribuable à la fonction acétal, c'est une propriété de l'éther-oxyde qui dépend essentiellement du reste arylaliphatique fixé à l'oxygène.

CHAPITRE VII

ACÉTALS MÉTHYLIQUE ET PROPYLIQUE DE L'OCTYL-OXY-ÉTHANAL

On pouvait se demander si la nature des alcoyles acétalliques, rendant plus léger ou plus lourd le bromacétal, exercerait une influence sur l'aptitude à la condensation avec un alcoolate sodique donné, et sur l'hydrolyse de l'oxy-acétal formé.

Pour répondre à cette question, nous sommes parti d'un alcool donné, l'octanol, et nous avons préparé les bromacétals méthylique et propylique, pour comparer les oxy-acétals en dérivant avec l'acétal diéthoxylé déjà décrit au chapitre des alcools aliphatiques.

Le bromacétal diéthylique a été obtenu pour la première

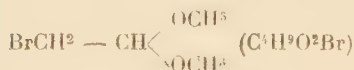
fois par Pinner (1). Freundler et Ledru (2) ont décrit une méthode pratique de préparation. Mais ils n'ont donné qu'un point d'ébullition. Ils y ont joint toutefois une analyse complète.

Le bromacétal diméthylque a été sommairement décrit par Willstätter (3) puis par Freundler et Ledru. Nous l'avons refait suivant la même technique et nous en avons largement complété l'étude. Le bromacétal dipropylique n'avait pas, à notre connaissance, été obtenu.

Nous décrirons donc successivement les bromacétals, puis les octyloxyacétals dérivés.

I. — BROMACÉTALS

§ 1. — Bromo-2-diméthoxy-1.1-éthane (Bromacétal diméthylque).



Nous avons suivi les indications de Freundler et Ledru, c'est-à-dire que nous avons fait tomber Br goutte à goutte sur le paraldehyde bien desséché, dans un ballon muni d'un agitateur énergique. On refroidit par le mélange glace et sel. Ajoutons toutefois que s'il faut maintenir la température entre 0° et - 5°, il faut régler la vitesse d'arrivée de Br de façon à éviter de descendre au-dessous de - 5°. Autrement la réaction se ralentit trop, et le brome reste libre en grand excès; dès que, le brome introduit, on laisse remonter la température, la réaction s'accélère et peut devenir quasi-explosive. Après décoloration, on introduit l'alcool, toujours en

(1) A. PINNER, *Ber.*, 5 (1872), 149.

(2) P. FREUNDLER et LEDRU, *G. R.*, 140 (1905), 795 et *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1 (1907), 73.

(3) R. WILLSTÄTTER, *Ber.*, 35 (1902), 602.

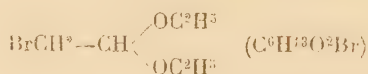
agitant et refroidissant vers 0°. La réaction terminée, on précipite par l'eau, lave au carbonate de sodium en présence d'éther et fractionne.

A partir de 132 g. de paraldehyde (3 mol. $\text{CH}^3\text{—CHO}$) 480 g. de brome (3 mol.) et 192 g. d'alcool méthylique (6 mol.) on a obtenu 130 gr. de bromacétal, soit un rendement de 25 0/0 (Freundler et Ledru indiquent 28 0/0). C'est un liquide mobile, fortement lacrymogène comme son homologue éthylique.

Constantes. — $E_{15} = 49^{\circ}5\text{--}50^{\circ}5$, $E_{25} = 58^{\circ}\text{--}59$, $d_4^{19} = 1,5049$, $n_D^{19} = 1,4758$, R_D tr. : 31,67. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^2\text{Br}$: 31,72.

Dosage du brome (Baubigny et Chavanne modifié). — Subst. 0 g. 2090 : $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 12 cm^3 40 ; Br. 0/0 tr. 47,46. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^9\text{O}^2\text{Br}$: 47, 33.

§ 2. — Bromo-2-diéthoxy-1.1-éthane (bromacétal diéthylique).



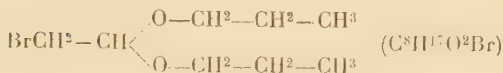
Nous n'avons qu'à confirmer ici encore les résultats de Freundler et Ledru. Nous y ajouterons les constantes que ces auteurs n'avaient pas déterminées.

Constantes du bromacétal diéthylique. — $E_{21} = 66\text{--}67^{\circ}$ (1), $d_4^{19} = 1,2960$, $n_D^{19} = 1,4414$, R_D tr. : 40,17. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{O}^2\text{Br}$: 40,96.

Dosage de Br (Baubigny et Chavanne modifié). — Subst. = 0 g. 2251 : $\text{NO}^3\text{Ag N}/10$: 11 cm^3 35. Br. 0/0 tr. : 40,33. Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^2\text{Br}$: 40,60.

(1) FREUNDLER et LEDRU donnent comme points d'ébullition pour le bromacétal diméthylique, $E_{21} = 53^{\circ}5\text{--}54^{\circ}$ et pour le diéthylique, $E_{18} = 66^{\circ}\text{--}67^{\circ}$, $E_{27\text{--}28} = 80\text{--}82^{\circ}$.

§ 3. — **Bromo-2-dipropoxy-2.2-éthane**
(bromacétal dipropylique).



Nous avons préparé ce bromacétal suivant la même technique que les précédents. A partir de 132 gr. de paralaldéhyde, 480 gr. de brome et 360 gr. d'alcool propylique nous avons obtenu 320 g. de bromacétal propylique, soit un rendement de 46 o/o. Il y a bien eu une faible proportion de produits de queue, mais il n'a pas été possible d'en isoler un dibromacétal.

Constantes. — $E_{13} = 89^{\circ}5-90^{\circ}5$, $d_4^{17} = 1,2210$, $n_D^{17} = 1,4489$, $R_D \text{ tr.} : 49,42$. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{O}^2\text{Br}$ 50,19.

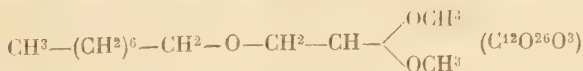
Dosage de Br. — Subst. 0 g. 2673, $\text{NO}^3\text{Ag N}/10 : 11 \text{ cm}^3 \text{ 80}$. Br o/o tr. : 35,31. Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{17}\text{O}^2\text{Br}$: 35,55.

II. — OCTYL-OXY-ACÉTALS

Pour pouvoir comparer l'influence des restes alcoylés acétaliques sur les oxyacétals qui en dérivent nous sommes partis d'un seul et même alcool, l'octanol.

Nous ne décrivons ici que les acétals diméthoxylés et dipropoxylés, puisque l'acétal diéthoxylé correspondant a été étudié dans le chapitre des alcools aliphatiques.

§ 1. — **Octyloxy-2-diméthoxy-1.1-éthane**
(acétal diméthylque de l'aldéhyde octyl-oxy-acétique).



Cet oxyacétal a été obtenu suivant la technique déjà décrite à propos du dérivé diéthoxylé.

A partir de 70 g. d'octanol, 11 g. 5 Na et 95 g. de bromacétal on a récupéré 32 g. d'octanol et isolé 45 g. d'oxy-acétal. Le rendement brut est de 38 o/o, mais le rendement réel s'élève à 71 o/o, c'est-à-dire au même ordre de grandeur que dans le cas du bromacétal éthylique.

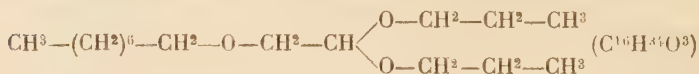
C'est un liquide incolore, très mobile. Chose digne de remarque, il a une odeur verte de même nuance que celle de l'acétal diéthoxylé, mais cette odeur est nettement plus puissante.

Constantes. — $E_{15} = 138^0-140^0$, $d_4^{21} = 0,8795$, $n_D^{21} = 1,4198$
 R_D tr. : 62,71. Calculé pour $C^{12}H^{26}O^3$: 62,54.

Dosage de OCH^3 (Zeisel). — Subst. 0 g. 2499 : NO^3Ag N/10 : 22 cm³ 62 ; OCH^3 0/o tr. : 28,06. Calculé pour $C^{12}H^{26}O^3$: 28,44.

L'hydrolyse a été faite avec SO^4H^2 à 15 o/o, comme dans le cas de l'acétal diéthoxylé. A partir de 6 g. d'oxy-acétal on a obtenu 4 g. 4 d'aldéhyde (au lieu de 4 g. 7) ce qui fait ressortir un rendement de 93 o/o ou sensiblement quantitatif. Ce rendement est en somme un peu plus élevé que dans le cas de l'oxy-acétal diéthoxylé. La *semicarbazone* qui en dérive est la même et fond à 98^05-99^0 .

§ 2. — **Octyloxy-2-dipropoxy-1.1-éthane**
 (acétal dipropylique de l'aldéhyde octyl-oxy-acétique).



A partir de 70 g. d'alcool, 11 g. 5 de Na et 125 g. de bromacétal propylique on a récupéré 40 g. d'octanol, puis isolé 26 g. d'oxy-acétal, soit un rendement brut de 17 o/o et un rendement réel de 41 o/o. On voit que, le reste acétalique devenant plus lourd, le rendement s'affaiblit.

C'est un liquide incolore à odeur verte, mais, cette fois-ci, moins puissante que celle de son correspondant diéthoxylé.

Constantes. — $E_{15} = 163^0-165^0$, $d_4^{22} = 0,8752$, $n_D^{22} = 1,4321$
 R_D tr. : 81,22. Calculé pour $C^{16}H^{34}O^3$: 81,01.

Comme la méthode de Zeisel ne s'applique pas, sans modification d'appareillage, au dosage du groupe propoxy, nous avons fait une analyse par combustion.

Analyse. — Subst. 0 g. 1690 ; H_2O : 0 g. 1925 ; CO_2 : 0 g. 4330, d'où H 0/o tr. : 12,65 ; C 0/o tr. : 69,87. Calculé pour $C^{16}H^{33}O^3$ H 0/o, 12,40 ; C 0/o, 70,07.

L'hydrolyse a été faite sur 5 g. avec SO^4H^2 à 25 0/o. On a récupéré 1 g. 5 d'oxy-acétal et isolé 2 g. d'aldéhyde.

Le rendement est toujours très élevé, sensiblement quantitatif, mais l'hydrolyse est loin d'être totale, bien qu'on ait opéré dans les mêmes conditions qu'avec l'acétal diéthoxylé.

L'aldéhyde a été identifié par sa semicarbazone : F. = 98°5-99° (Maquenne).

..

Le tableau ci-dessous montre l'influence des alcoyles acétaliques sur la condensation de l'octanol primaire sodé avec

le bromacétal $Br.CH^2 - CH \begin{matrix} \diagup OR \\ \diagdown OR \end{matrix}$.

Bromacetal	Rendement brut	Rendement réel
$Br.CH^2 - CH \begin{matrix} \diagup OCH^3 \\ \diagdown OCH^3 \end{matrix}$	38 0/o	71 0/o
$Br.CH^2 - CH \begin{matrix} \diagup OC^2H^5 \\ \diagdown OC^2H^5 \end{matrix}$	38,5 0/o	73,5 0/o
$Br.CH^2 - CH \begin{matrix} \diagup OC^3H^7 \\ \diagdown OC^3H^7 \end{matrix}$	17 0/o	41 0/o

On voit que les bromacétals méthylique et éthylique agissent d'une façon à peu près équivalente. Mais, avec le reste propyle, l'activité du bromacétal est déjà fortement affaiblie.

CHAPITRE VIII

ODEUR ET CONSTITUTION

Ce chapitre sera très court. Sabetay, seul ou en collaboration avec Mira, s'était proposé de réaliser des aldéhydes β -alcoylés à odeur assez intéressante pour être utilisable en parfumerie. Il a choisi les alcools mis en œuvre surtout en fonction de leur odeur. Notre objectif étant plutôt une étude systématique de la fonction β -alcoxy-éthanal en général, nous avons été amené à utiliser des alcools à odeur quelconque même parfois peu agréable, comme c'est le cas pour les cyclohexanols.

En fait, nous constatons que tous nos *oxy-acétals* ont une odeur verte commune, due à la fonction acétalique, s'alliant à une odeur propre au reste alcoyle fixé sur l'oxygène en β , moins forte d'ailleurs que celle de l'alcool d'où dérive l'oxy-acétal. Cet affaiblissement est tout naturel à prévoir, puisqu'il résulte d'une substitution de l'hydrogène alcoolique par le reste acétal. Dans le cas des trois octyloxyacétals, on a vu que le méthoxylé a l'odeur la plus puissante et que la puissance va en diminuant jusqu'au propoxylé.

Pour les *aldéhydes*, dont l'odeur est naturellement beaucoup plus puissante, la comparaison se fera mieux par le tableau suivant :

Nature de l'aldéhyde	Odeur
Cyclohexoxy :	forte rappelant le melon.
o. Méthylcyclohexoxy :	analogue à la précédente, plus fruitée, moins forte.
m. » »	fruitée, très faible.
p. » »	phénolique.

<i>Nature de l'aldéhyde</i>	<i>Odeur</i>
Phénoxy :	verte, légèrement phénolique.
Octyloxy (C ⁸ primaire) :	grasse, rappelant celle des aldéhydes gras, plus forte que celle de l'alcool correspondant.
Methoheptyloxy (C ⁸ secondaire) :	fruitée et grasse, plus forte que celle de l'octanal.
Décyloxy :	voisine de celle du décanol, mais moins grasse.
Dodécyloxy :	grasse, atténuée, rappelant les épices, faible, mais très tenace.
Tétradécyloxy :	plus atténuée encore, très tenace.
Hexadécyloxy :	odeur évanouissante.
Benzyloxy :	fruitée, rappelant la pastèque.
Phényléthoxy :	rosée.
Méthyl-2-phényl-2-éthoxy (Hydratropique) :	fleurie, bien plus faible que celle de l'aldéhyde hydratropique.
Anisyl-oxy :	rappelant faiblement l'alcool anisique.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons étudié la préparation et les propriétés de plusieurs groupes d'acétals β -alcoylés dérivant de l'aldéhyde éthylique, ainsi que les aldéhydes qui s'y rattachent.

Quelques-uns de ces corps avaient déjà été préparés par divers auteurs, spécialement par S. Sabetay, seul ou en collaboration avec D. N. Mira. Mais, en général, leur étude était restée incomplète.

I. — Nous avons d'abord préparé les acétals et aldéhydes dérivant des *alcools aliphatiques saturés* en C⁸, C¹⁰, C¹², C¹⁴

et C¹⁶ et, en opérant à l'autoclave la condensation des alcoolates avec le bromacétal, nous avons pu élever considérablement les rendements.

Dans la *classe des cyclohexanols* nous avons pris comme alcools de départ le cyclohexanol lui-même, puis les trois méthylcyclohexanols. Nous y avons joint, à titre d'utile comparaison, le phénol, d'où dérive, par hydrogénation, le cyclohexanol et où le noyau benzénique s'oppose au noyau cyclohexane des précédents.

Parmi les *alcools arylaliphatiques*, nous avons utilisé les alcools benzylique, anisique (ou *p*-méthoxybenzylique), β -phényléthylque et hydratropique.

En outre, pour étudier le rôle du *degré de la fonction* alcool, nous avons utilisé des alcools secondaires : octanol-2, alcool α -phényléthylque ; puis des alcools tertiaires : phényl-diméthylcarbinol, benzyldiméthylcarbinol, le premier possédant une fonction alcool tertiaire nucléaire, l'autre, la même fonction extranucléaire.

De la comparaison de ces divers alcools de départ, il résulte que l'obtention du *dérivé sodé* est très facile, avec les alcools aliphatiques et cyclohexaniques, par dissolution du sodium en poudre, en milieu toluénique. Les rendements en acétal sont de l'ordre de 70 à 75 o/o.

Lorsque l'on part d'un alcool à *noyau benzénique*, on ne peut plus soder par dissolution directe du sodium, car il en résulte une hydrogénation plus ou moins avancée du noyau et nous l'avons constaté très nettement avec les alcools benzylique et anisique. Dans ce cas, on peut dissoudre directement de la potasse dans l'alcool ; mais l'excès d'alcool, alors indispensable, est un inconvénient notable. La méthode de choix consiste à soder par *déplacement*, c'est-à-dire à faire agir l'alcool choisi sur l'éthylate de sodium, au bain d'huile et sous pression réduite. Cette méthode réussit bien, quel que soit le degré de l'alcool de départ.

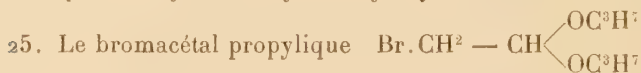
II. — L'hydrolyse des acétals β -alcoylés a été effectuée par l'acide sulfurique étendu, à l'ébullition. Cette réaction dépend étroitement de la nature du reste β -alcoylé, suivant la nature du reste, en effet, la sensibilité de cet éther-oxyde à l'hydrolyse peut varier dans des proportions considérables : de 1 à 30 o/o par exemple. Dans ces conditions, on peut être amené à abaisser la concentration en SO^4H^2 à tel point que les éthoxyles acétaliques ne soient même plus hydrolysés, alors que l'éther-oxyde en β l'est déjà en tout ou partie. Ainsi, les acétals dérivés des alcools aliphatiques s'hydrolysent très bien avec SO^4H^2 à 25 o/o et l'aldéhyde est obtenu à peu près quantitativement, tandis que les acétals cyclohexoxyliques et même ceux du type benzylique, se coupent à la fonction éther-oxyde, dès que l'acide sulfurique est à une concentration supérieure à 1 o/o. Et même, avec SO^4H^2 à 0,5 o/o, les acétals d'alcools tertiaires se sont coupés complètement et n'ont pas donné de trace d'aldéhyde.

III. — Pour étudier l'influence des *alcoxyles acétaliques* nous avons été amené à comparer les trois acétals méthylique, éthylique et propylique dérivant d'un même alcool aliphatique : l'octanol. Pour cela, nous avons préparé pour la première fois le bromacétal propylique, et complété l'étude des bromacétals méthylique et éthylique. Les trois acétals ainsi obtenus ont des propriétés tout à fait analogues. Cependant le bromacétal propylique, déjà plus lourd, réagit moins bien que les deux autres. En outre, à l'hydrolyse, l'acétal dipropoxylé s'hydrolyse moins vite : le rendement n'est pas moins élevé, mais la quantité d'aldéhyde, libéré au bout du même temps, est moins élevée.

IV. — Le reste alcoylé fixé sur l'acétal de l'aldéhyde éthylique ou sur l'aldéhyde éthylique lui-même, exerce une influence notable sur l'odeur.

Au cours de ce travail, nous avons préparé pour la première fois les acétals suivants :

1. Metho-2-heptyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
2. Décyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
3. Tétradécyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
4. Hexadécyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
- 5-6-7. *o*-, *m*- et *p*-méthylcyclohexoxy-2-diéthoxy-éthane.
8. Anisyloxy-2-diéthoxyéthane.
9. Méthyl-2₂-phényl-2₂-éthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
10. Méthyl-2₁-phényl-2₁-méthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
11. Diméthyl-2₁.2₁-phényl-2₂-éthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
- 12-24. Tous les aldéhydes correspondants aux acétals 1 à 9 inclus, plus les cyclohexoxy et décyloxy-éthanals.



Nous avons en outre amélioré les rendements ou complété l'étude des corps suivants :

Les acétals :

- cyclohexoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
- octyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
- dodécyloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
- phényloxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
- phénylméthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.
- phényl-2₂-éthoxy-2-diéthoxy-1.1-éthane.

Les aldéhydes :

- dodécyloxy-éthanal ;
- phényloxy-éthanal ;
- phénylméthoxy-éthanal ;
- phényl-2₂-éthoxy-éthanal.

Les bromacétals méthylique et éthylique.

Un éther oxyde : oxyde mixte d'anisyle et d'éthyle.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Odeur et constitution.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 27 Novembre 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

